

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université AbouBakr Belkaid – Tlemcen –
Faculté de Technologie,
Département de Génie Electrique et Electronique
Filière Génie Industriel Productique



Thermodynamique et chimie des solutions
Cours et Exercices Corrigés

Présenté par

Dr. ZENASNI Mohamed Amine

Dr. MEROUFEL Bahia

2019/2020



Table des Matières



Avant-propos	01
Chapitre 1 : Thermodynamique	02
1. Introduction.....	02
2. Définition.....	02
3. Système thermodynamique.....	03
3.1. Définition.....	03
3.2. Variables d'état.....	03
3.3. Différents types de transformation.....	04
4. Gaz parfaits.....	05
4.1. Hypothèse du gaz parfait (théorie cinétique).....	05
4.2. Equation d'état d'un gaz parfait.....	05
4.3. Relations particulières entre les variables d'état	06
4.4. Diagramme de Clapeyron.....	06
5. Notions de chaleur et de travail.....	07
5.1. Notion de chaleur (Q).....	07
5.1.1. Capacités calorifiques.....	08
5.1.2. Changement de l'état physique.....	08
5.1.3. Transfert de Chaleur entre 2 corps.....	09
5.2. Notion de travail (W).....	09
6. Principe zéro de la thermodynamique.....	10
7. Premier principe de la thermodynamique (Energie interne et enthalpie).....	10
7.1. Energie Interne U.....	10

7.2. Enthalpie H.....	11
7.2.1. Relation entre ΔU , Q_V , ΔH et Q_P	12
7.2.2. Loi de Kirchhoff.....	12
7.2.3. Loi de Hess.....	12
8. Deuxième principe de la thermodynamique.....	13
8.1. Enoncé.....	13
8.2. Signification physique de l'entropie.....	14
8.3. Variation de l'entropie avec la température.....	15
8.4. Variation de l'entropie pour les changements de phase.....	15
9. Troisième principe de la thermodynamique.....	16
10. Enthalpie et énergie libres.....	16
10.1. Energie libre F.....	16
10.2. Enthalpie libre G.....	16
10.3. Enthalpie libre et équilibre chimique.....	18
11. Exercices et solutions.....	18
Chapitre 2 : Equilibre Chimique : Solubilité / Précipitation.....	24
1. Introduction.....	24
2. Électrolytes et non-électrolytes.....	24
3. Solubilité.....	25
3.1. Soluble ou insoluble.....	26
3.2. Solutions saturées.....	26
3.3. Produit de solubilité K_s	27
3.4. Règles de solubilité.....	28
3.5. Relation entre K_s et la solubilité.....	28
3.6. Influence de différents paramètres sur la solubilité.....	30
3.6.1. Influence de la température et de la pression.....	30
3.6.2. Effet d'ions commun.....	30
3.6.3. Influence du pH.....	31
4. Exercices et solutions.....	32
Chapitre 3 : Equilibre Chimique d'oxydo-réduction.....	36
1. Introduction.....	36
2. Définition.....	36
3. Fondements des réactions d'oxydoréduction.....	36

3.1. Nombre d'oxydation ou état d'oxydation.....	36
3.1.1. Règles de calcul du nombre d'oxydation.....	37
3.1.2. Reconnaître un réducteur et un oxydant à partir de la classification périodique des éléments.....	38
3.1.3. Nombre d'oxydation et nombre d'électrons échangés.....	39
3.2. Couple d'oxydoréduction.....	39
3.3. Equilibre d'oxydoréduction.....	40
4. Piles électrochimiques et potentiel rédox.....	41
4.1. Piles électrochimiques.....	41
4.1.1. Pile Daniell.....	42
4.2. Electrode et potentiel d'électrode.....	43
4.2.1. Loi de Nernst.....	43
4.2.2. Potentiels d'électrodes.....	45
4.2.3. Potentiels standards.....	45
4.2.4. Types d'électrodes.....	47
4.2.4.1. Electrodes indicatrices métallique et à gaz.....	47
4.2.4.2. Electrodes de référence au Calomel.....	47
4.2.4.3. Electrodes de sulfate de mercure.....	48
4.2.4.4. Electrodes de chlorure d'argent.....	49
5. Exercices et solutions.....	49
Chapitre 4 : Equilibre Chimique acido-basique.....	52
1. Introduction.....	52
2. Couple acide/base.....	52
2.1. Couple acide-base selon Brönsted.....	52
2.2. Définition des acides selon Lewis.....	53
2.3. Nomenclature des acides et des bases.....	53
2.4. Couple acide/base conjugués.....	53
3. Réaction acido-basique.....	54
4. Ionisation de l'eau.....	54
5. Constante d'équilibre et forces des acides/bases.....	55
5.1. Potentiel hydrogène (pH).....	55
5.2. Mesure du pH.....	56
5.2.1. A l'aide d'un indicateur coloré : nature de la solution.....	56

5.2.2. A l'aide d'un papier pH : évaluation du pH.....	56
5.2.3. A l'aide d'un pH-mètre, mesure et précision de la valeur trouvée.....	57
5.3. Acide fort.....	57
5.4. Base forte.....	57
5.5. Acide faible.....	58
5.6. Base faible.....	58
5.7. Echelle d'acidité	59
5.8. Mélange d'acides - mélange de bases.....	59
5.9. Mélange d'un acide faible et d'une base faible.....	59
5.10. Solution ampholyte.....	59
6. Dosage acido-basique.....	60
6.1. Différents dosage d'un acide par une base.....	61
7. Solution Tampon.....	63
7.1. Définition.....	63
7.2. Préparation des solutions tampons.....	63
7.3. Équation de Henderson-Hasselbalch	64
8. Exercices et solutions.....	64
Chapitre 5 : Cinétique Chimique.....	69
1. Introduction.....	69
2. Définition.....	70
3. Intérêt de la cinétique chimique.....	70
4. Vitesse de la réaction chimique.....	70
4.1. Facteurs déterminants la vitesse d'une réaction.....	70
5. Loi de vitesse de réaction chimique	71
6. Ordre de la réaction.....	74
6.1. Calcul de l'ordre expérimentalement.....	74
6.2. Influence de l'ordre partiel sur l'évolution de la concentration dans le cas d'un réactif unique.....	77
6.3. Réactions d'ordre zéro ($\alpha = 0$)	77
6.4. Si la réaction est d'ordre un ($\alpha = 1$).....	78
6.5. Si la réaction est d'ordre deux ($\alpha = 2$).....	79
6.6. Comment trouver l'ordre d'une réaction?.....	80
7. Influence de la température sur les vitesses de réaction.....	81

Table des matières

7.1. Théorie des collisions.....	81
7.2. Énergie d'activation.....	81
7.3. Equation d'Arrhenius.....	83
8. Catalyse.....	83
8.1. Catalyse homogène.....	84
8.2. Catalyse hétérogène.....	84
8.3. Catalyse enzymatique.....	85
9. Exercices et solutions.....	86
Référence.....	90

Avant-propos

Ce cours s'adresse particulièrement aux étudiants de première année LMD Licence Génie Industriel. C'est un module de chimie du 2^{ème} semestre nommé Chimie 2, qui peut également être destiné pour d'autres filières et d'autres spécialités en première année telles que : Sciences de la nature et de vie (Biologie), Pharmacie, Médecine, chimie... etc.

Il a été préparé et structuré d'une manière simplifiée afin de faciliter la compréhension et permettre aux étudiants d'acquérir les notions de base de la thermodynamique classique des systèmes fermés et des équilibres chimiques tels que la Solubilité, les réactions d'oxydo-réduction, les réactions acido-basiques et comment étudier la vitesse d'une réaction qui est la cinétique chimique.

Le premier chapitre traite les trois (03) principes de la thermodynamique et leurs applications; en particulier en chimie, avec une partie consacrée à l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre.

Le deuxième chapitre traite les équilibres de dissociations de composés peu solubles et la précipitation.

Le troisième chapitre traite les équilibres d'oxydo-réduction ou nous montrons aux étudiants comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction en utilisant le nombre d'oxydation. Ainsi faire connaître aux étudiants le principe du fonctionnement d'une pile.

Le quatrième chapitre traite les équilibres acido-basiques dans le côté des réactions acide-base, le pH, dosage et connaître des solutions tampons.

Le cinquième chapitre traite la cinétique chimique qui étudie la vitesse et l'ordre partiel et global de la réaction chimique.

Toutes ces notions fondamentales de chimie ont été expliquées en s'appuyant sur des exemples et illustrations pour mieux comprendre les phénomènes chimiques. Une liste de références est proposée à la fin de l'ouvrage pour les lecteurs qui désirent approfondir leurs connaissances des différents aspects de la chimie des solutions.

Chapitre 1

Thermodynamique

1. Introduction

Chaque théorie, chaque partie de la science que les étudiants découvrent à l'Université a son histoire. Celle-ci est souvent compliquée, semée d'embûches : la science ne se construit pas de manière « linéaire » et certaines intuitions la font progresser, tout en semblant a posteriori bien étranges. Progressivement se construit la forme la plus achevée qui est aussi en général la plus abordable, la plus facile à enseigner, car les idées y sont présentées dans l'ordre le plus logique. Connaître l'histoire de cette science, ses versions antérieures, relève plutôt de l'histoire des sciences, discipline malheureusement trop peu enseignée à l'Université.

L'histoire de la thermodynamique classique tente de retracer l'origine et l'évolution des idées, des méthodes, des hommes et des connaissances de la thermodynamique, discipline étudiant le comportement thermique des corps et les changements d'état de la matière.

Dans un premier temps, la thermodynamique ne s'intéresse qu'aux phénomènes thermiques (chaleur, température) liés à des propriétés macroscopiques des systèmes étudiés, ainsi qu'à l'explication des machines à vapeur. Il s'agit de la « thermodynamique classique » dont plusieurs « principes » sont ainsi établis. Les propriétés physiques microscopiques de la matière étant par la suite mieux connues, la discipline étend son étude à des considérations statistiques permettant une meilleure explication des principes ; d'où le nom de « thermodynamique statistique ». Le chapitre ci-présent ne s'intéresse qu'à la première acception de la thermodynamique.

2. Définition

La thermodynamique (du grec Thermos = chaud et dunamis = puissance) a pour objet principal d'étudier l'évolution et les échanges d'énergie qui accompagnent la transformation de la matière (qu'elle soit physique ou chimique). Elle repose sur deux (02) notions : l'énergie et l'entropie introduite à l'aide de trois (03) principes. Ses équations mathématiques trouvent un large domaine d'applications: elle est utilisée par le chimiste, le génie chimiste, le physicien, le biologiste, le médecin...etc. La thermodynamique enseignée dans ce cours (dite classique), est envisagée d'un point de vue macroscopique (les variables caractérisant les corps étudiés sont : la température, la pression, le volume etc...). Elle est indépendante de

toute interprétation microscopique c à d de toute hypothèse ou model concernant la structure de la matière; dans ce cas on parle de la thermodynamique statistique.

3. Système thermodynamique

3.1. Définition

On définit un système en thermodynamique une zone qui effectue ou non des échanges avec le milieu extérieure.

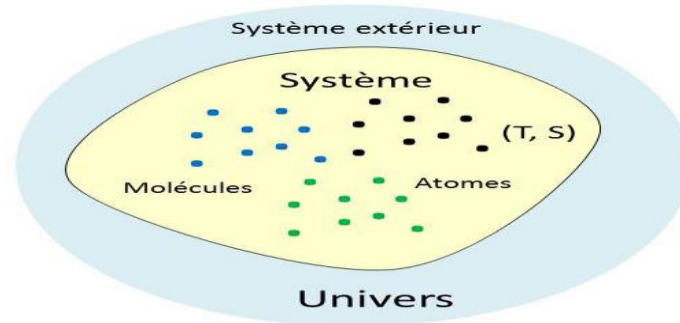


Figure 1.1. Système en thermodynamique

Il est dit *ouvert* s'il peut échanger avec l'extérieur de la matière de l'énergie.

Il est dit *fermé* s'il peut échanger avec l'extérieur uniquement de l'énergie.

Il est dit *isolé* s'il n'échange ni chaleur ni énergie avec le milieu extérieur.

Remarque : Lorsque le système reçoit de l'énergie ou de la matière, le signe est par convention positif (+).

Lorsque le système perd de l'énergie ou de la matière, le signe est par convention négatif (-).



Figure 1.2. Absorption et émission d'énergie d'un système

3.2. Variables d'état

Différentes grandeurs (ou variables) physiques sont utilisées en thermodynamique. Il est primordial de bien les comprendre et de pouvoir les classer dans différentes catégories pour ensuite les utiliser. Tout d'abord, il faut distinguer les grandeurs extensives et intensives :

- Une **grandeur extensive** est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière. Elle est définie pour l'ensemble du système.

Exemples : V , masse, quantité de matière, charge électrique....

- Une **grandeur intensive** est une grandeur qui définit en chaque point d'un système et est indépendante de la quantité de matière.

Exemples : T , P ...

Remarque: Certaines fonctions d'état jouent un rôle particulier dans la définition des états d'équilibre d'un système. Ce sont des grandeurs accessibles, à l'échelle macroscopique, directement ou indirectement grâce à des instruments de mesure :

- La **pression** p exprimée en Pa (pascal)
- La **température** T exprimée en K (kelvin)
- Le **volume** V exprimé en m^3 (mètre cube)
- La **quantité de matière** n exprimée en mol (mole).

3.3. Différents types de transformation

Une transformation correspond au passage d'un système d'un état dit « initial » vers un autre état dit « final ». L'état d'un système est décrit à un instant donné par un ensemble de variables macroscopiques appelées « variables d'état ». Les variables d'état caractérisant un système physico-chimique sont : la température, la pression, le volume, la masse, la concentration, la masse volumique, le nombre de mole, la pression partielle.



- Transformation isotherme :** elle s'effectue à température constante ($T = \text{cste}$).
- Transformation isochore:** elle s'effectue à volume constant ($V = \text{cste}$).
- Transformation isobare:** elle s'effectue à pression constante ($P = \text{cste}$).
- Transformation adiabatique:** une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de la chaleur avec le milieu extérieur.
- Transformation réversible:** une transformation est dite réversible lorsqu'elle peut être effectuée dans un sens et dans le sens opposé. Dans ce cas, le système passe infiniment lentement de son état initial à son état final par l'intermédiaire d'une succession d'état d'équilibre qui diffèrent infiniment peu entre eux (c à d : entre 2 état d'équilibre les variables

d'état ne changent que de quantités infinitésimales). La transformation réversible est une transformation lente et idéale (exemple ébullition de l'eau).

f) Transformation irréversible: elle ne peut être effectuée que dans un seul sens. C'est une transformation qui ne peut passer par des états d'équilibre ; elle correspond aux transformations spontanées naturelles qui ne peuvent être inversées sans intervention de l'extérieur (exemple : l'explosion).

4. Gaz parfaits

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique qui permet de décrire le comportement des gaz réels à basse pression. Ce modèle suppose que les particules du gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour pouvoir négliger les interactions électrostatiques qui dépendent de la nature physico-chimique du gaz.

4.1. Hypothèse du gaz parfait (théorie cinétique)

- Les atomes ou molécules sont assimilés à des masses ponctuelles ;
- Les molécules sont sans interactions entre elles ;
- La pression est due aux nombreux chocs des molécules sur les parois de l'enceinte.

4.2. Equation d'état d'un gaz parfait

Les variables d'état d'un gaz parfait sont :

- la température thermodynamique T qu'on exprime en Kelvin (K), ($T (K) = \theta (^\circ C) + 273,15$) ;
- P en Pa (SI) ou en bar ou en atm ou en Torr ($1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ Torr} = 1/760 \text{ atm}$)
- V en m^3 (SI) ou en L ($1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$)
- n en mol/m^3 ou mol/l
- Énergie: en J ou kJ/mol ou kcal/mol ou l.atm ou eV ...
- $R = 8,31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (dans le système MKSA) = $2 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ l}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ces variables sont reliées entre elle par une équation d'état qu'on appelle : «**Loi des gaz parfait**»

$$PV = nRT \quad (\text{Eq. 1.1})$$

4.3. Relations particuliers entre variables d'état

a) Loi de Boyle-Mariotte : Relation (P, V)

A température constante et lorsque le nombre de moles est constant, la pression et le volume sont inversement proportionnels :

$$PV = Cste$$

b) Loi de Charles : Relation (V, T)

A pression constante et lorsque le nombre de moles est constant, le volume varie linéairement avec la température :

$$V/T = Cste$$

c) Loi de Gay-Lussac : Relation (P, T)

Lorsque le nombre de mole est constant et à volume constant, la pression varie linéairement avec la température :

$$P/T = Cste$$

Remarque : L'équation d'état d'un gaz parfait est en quelque sorte la synthèse de toutes ces relations.

4.4. Diagramme de Clapeyron

Généralement, le diagramme de Clapeyron est utilisé pour représenter l'état d'un gaz.

C'est une représentation graphique simple de la pression en fonction du volume $P = f(V)$.

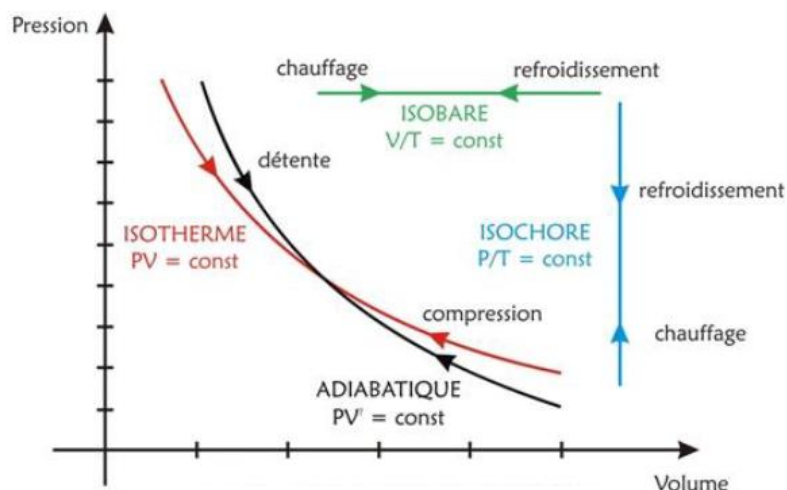


Figure 1.3. Diagramme de Clapeyron

Remarque : La transformation adiabatique est caractérisée par l'équation de **Laplace**

$$PV^\gamma = \text{Cste}$$

Avec γ = indice adiabatique.

Tableau 1.1. Différentes valeur de l'indice adiabatique en fonction des gaz

Gaz	Exemple	Valeur
Mono-Atome	He, Ar	$\gamma = 5/3$
Bi-Atome	N ₂ , O ₂ , H ₂	$\gamma = 7/5$
Tri, tétra,..-Atome	CO ₂ , H ₂ O, CH ₄	$\gamma = 4/3$

5. Notions de chaleur et de travail

Au cours d'une transformation, un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous différentes formes. Dans ce cours, seuls les échanges sous forme de chaleur et de travail mécanique seront pris en considération.

5.1. Notion de chaleur (Q)

Lorsque le système échange de la chaleur (énergie calorifique) avec le milieu extérieur, cette chaleur provoque une variation de la température ou un changement de son état physique.

Pour une petite transformation dQ quantité de chaleur reçue par le système, que ce soit un échauffement ou un refroidissement : $dQ = C.dT$ où dT représente l'accroissement de température et C la capacité calorifique en $J.K^{-1}$, dQ est appelé chaleur élémentaire.

Remarque : parfois C capacité calorifique molaire $J.K^{-1}.mol^{-1}$ alors $dQ = n.C.dT$, et parfois C capacité calorifique massique $J.K^{-1}.Kg^{-1}$ alors $dQ = m.C.dT$

Signe de Q

- $Q < 0$ le système libère de la chaleur ; la réaction est dite exothermique (ex NaOH dans l'eau).
- $Q > 0$ le système gagne de la chaleur ; la réaction est dite endothermique (ex : KNO₃ dans l'eau).

- $Q = 0$ pas d'échange avec l'extérieur ; la réaction est dite athermique (équilibre d'estérification).

5.1.1. Capacités calorifiques

Les capacités calorifiques massiques et molaires sont des fonctions de la température, cependant, sur un intervalle de température limitée, on peut souvent faire une approximation et considérer c et C comme constantes, on utilisera alors les expressions suivantes :

$$Q = m \cdot c \Delta T \text{ (Eq. 1.2) ou } Q = n C \Delta T \text{ (Eq. 1.3)}$$

Les capacités calorifiques massiques ou molaires dépendent du mode d'échauffement (isobare ou isochore), ainsi, on définit pour chaque corps pur:

La capacité calorifique molaire " C_p " (ou massique C_p) à pression constante.

La capacité calorifique molaire C_v (ou massique C_v) à volume constant.

Pour les gaz parfait C_p et C_v sont reliées par **la relation de Mayer** :

$$C_p - C_v = R \text{ (Eq. 1.4)}$$

$$\gamma = C_p / C_v \text{ (Eq. 1.5)}$$

- *Capacité calorifique à pression constante* $C_p = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}$
- *Capacité calorifique à volume constant* $C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$

5.1.2. Changement de l'état physique

Dans ce cas, on définit la chaleur latente du changement d'état " L " qui correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une mole (ou 1 kg) de la matière, Q est exprimée par :

$$Q = n \cdot L \text{ (Eq. 1.6) ou } Q = m \cdot L \text{ (Eq. 1.7)}$$

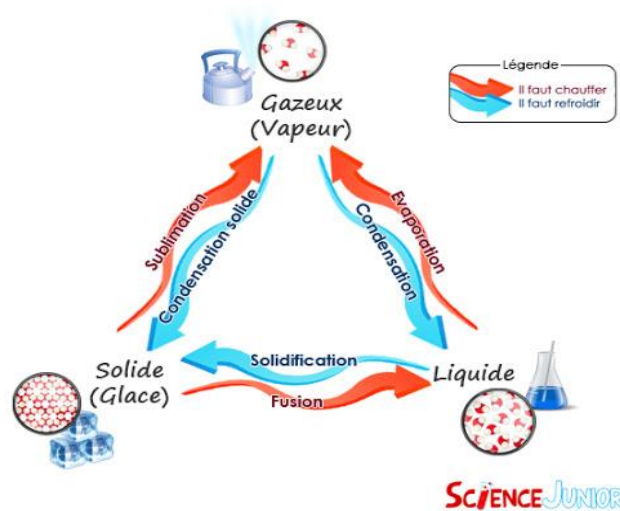


Figure 1.4. Changement d'état

5.1.3. Transfert de Chaleur entre 2 corps

La conservation de l'énergie nous apprend que toute la chaleur reçue par l'un (**b**) provient de l'autre (**a**). Admettons qu'une réaction chimique se produise dans l'un des deux, il suffit donc de mesurer la température de l'autre pour connaître la quantité de chaleur échangée lors de la réaction.

$$m_a c_a(T_f - T) + m_b c_b(T_f - T) = 0 \quad (\text{Eq. 1.8})$$

5.2. Notion de travail (W)

Le travail est l'énergie produite par le déplacement d'une masse dans un champ de forces :

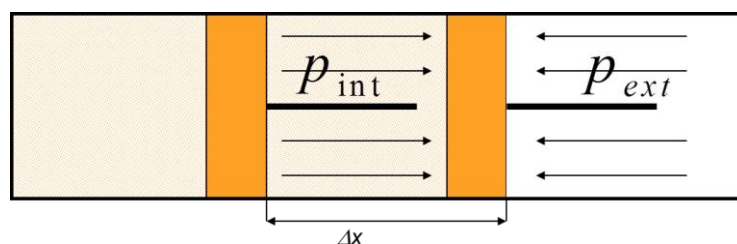


Figure 1.5. Pression exercée par un piston

La force $F = P_{ext} \cdot A = P_{int} \cdot A$ avec A surface du piston

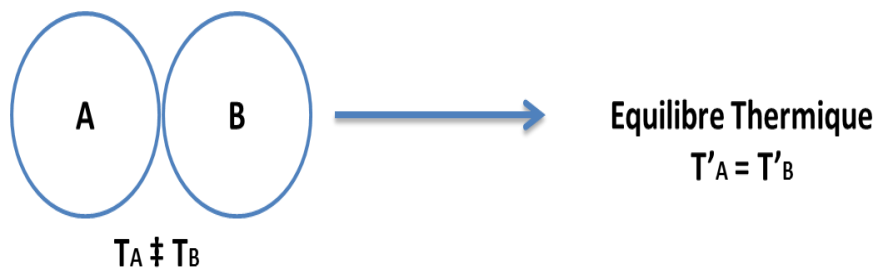
$\Delta W = - F \cdot \Delta x = - P_{ext} \cdot A \cdot \Delta x = - P_{ext} \cdot \Delta V$ et donc la loi générale du travail est:

$$W = \int_{\text{Chemin}} P_{ext} dV \quad (\text{Eq. 1.9})$$

Il n'y a échange de travail entre le système et le milieu extérieur que si le volume du système varie : $\Delta V \neq 0$. Ce travail est à prendre en considération dans le cas des gaz ; il peut être négligé pour les solides ou les liquides.

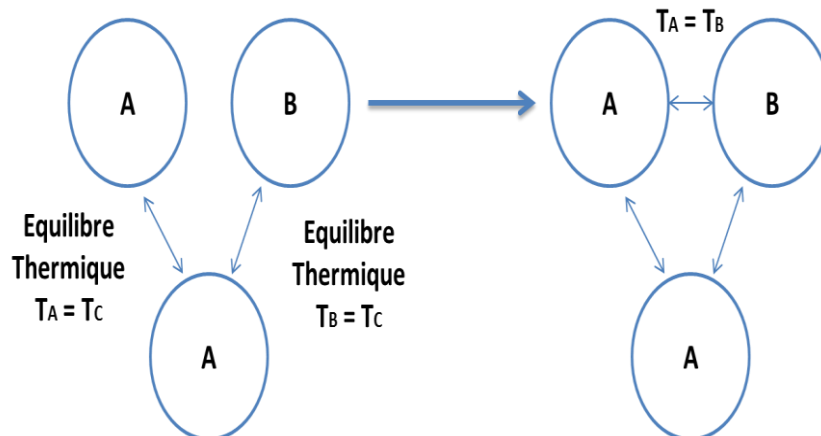
6. Principe zéro de la thermodynamique

Rappelons qu'un corps en équilibre thermique possède la même température en chacun de ses points. L'expérience montre que : deux corps mis en contact prolongé se mettent en équilibre thermique :



Il existe un principe Zéro de la thermodynamique :

Principe Zéro : Deux corps en équilibre thermique avec un troisième se trouvent en équilibre entre eux.



7. Premier principe de la thermodynamique (Energie interne et enthalpie)

L'énergie d'un système isolé est constante

7.1. Energie Interne U

Lorsqu'un système échange les quantités de chaleur Q et de travail W avec le milieu extérieur, son énergie interne varie de

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{Eq. 1.10})$$

Tout système est caractérisé par une énergie interne notée « U », constituée de l'ensemble de toutes les énergies stockées dans la matière sous ses différentes formes. (\sum Energies cinétiques + \sum Energies potentiels). Il est pratiquement impossible de déterminer la valeur de U, mais nous pouvons calculer sa variation au cours d'une transformation.

Tableau 1.2. Lois générales des énergies internes pour toutes les transformations

Transformation	Propriétés	Q	W	ΔU
Isobare	$P = \text{Cte}$	$nC_p(T_f - T_i)$	$- P (V_f - V_i)$	$nC_p(T_f - T_i) - P (V_f - V_i)$
Isotherme	$T = \text{Cte}$	$nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$- nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	0
Isochore	$V = \text{Cte}$	$nC_v(T_f - T_i)$	0	$nC_v(T_f - T_i)$
Adiabatique	La loi de Laplace $PV^\gamma = \text{Cte}$ $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$ $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{Cte}$	0	$\frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$	$nC_v(T_f - T_i)$

7.2. Enthalpie H

L'enthalpie est définie par : $H = U + PV$ (Eq. 1.11). Elle s'exprime en Joule. A l'énergie interne s'ajoute l'énergie PV dont les variations correspondent à l'énergie d'expansion ou de compression du système ; H est toujours supérieur à U. C'est aussi une fonction d'état.

Si U joue un rôle particulier dans les transformations isochores, H joue dans la transformation isobare très utile en chimie.

L'énergie interne et l'enthalpie d'une quantité donnée de gaz parfait ne dépendent que de sa température : $U = f(T)$ et $H = f(T)$. Elles sont indépendantes de sa pression (donc du volume occupé). Une petite variation de température dT modifie U et H en l'absence de transformation de matière.

- A volume constant : $dU = C_v dT$.
- A pression constante : $dH = C_p dT$.

7.2.1. Relation entre ΔU et ΔH (entre Q_P et Q_V)

- Pour une $P = \text{Cste}$: $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$
- Pour un $V = \text{Cste}$: $\Delta H = \Delta U + V \cdot \Delta P$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} RT \quad (\text{Eq. 1.12})$$

Avec $\Delta n_{\text{gaz}} = \sum n_{\text{produits}} - \sum n_{\text{réactif}}$: variation du nombre de moles de gaz

On observe que lorsque $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$, les deux grandeurs s'identifient. Les applications de cette relation sont fréquentes pour les réactions totales et plus particulièrement pour les réactions de combustion.

Remarques

- Si la transformation s'effectue sans variation de nombre de mole ($\Delta n = 0$) : $Q_P = Q_V$.
- La relation $Q_P = Q_V + \Delta n RT$ est toujours applicable même si certains produits ou réactifs sont solides ou liquides; Δn représentant la variation du nombre de moles gazeux.
- Dans le cas d'une transformation faisant intervenir une autre forme de travail W' ; exemple le travail mécanique d'une pile, si on opère à $V = \text{Cste}$: ΔU n'est plus égale à Q_V mais $\Delta U = Q_V + W'$

7.2.2. Loi de Kirchhoff (Gustav Robert Kirchhoff : 1824-1887)

L'objectif est ici de savoir calculer l'enthalpie interne de réaction à n'importe quelle température, connaissant l'enthalpie interne de réaction à une température donnée, souvent $T = 298 \text{ K}$.

$$\Delta H_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad (\text{Eq. 1.13})$$

Avec $\Delta C_P = \sum C_P (\text{Produits}) - \sum C_P (\text{Réactifs})$.

La relation de Kirchhoff est applicable uniquement dans le cas où il n'y a pas changement de l'état physique des réactifs et produits. Dans le cas d'un changement de phase, il faut tenir compte de l'enthalpie de changement.

7.2.3. Loi de Hess.

Comme l'enthalpie est une fonction d'état, la loi de *Hess* est à proprement parler une évidence. Il est tout de même profitable de se remémorer les 3 formulations suivantes:

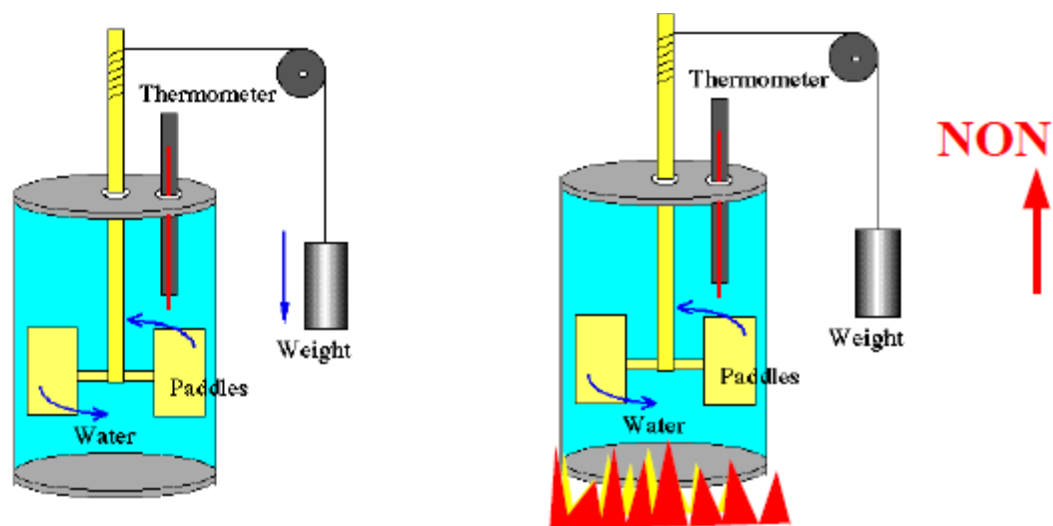
- Le changement d'enthalpie d'un processus ne dépend que de l'état initial et de l'état final du processus, et non des états intermédiaires traversés.

$$\Delta H_T^\circ(T) = \sum n_{\text{produits}} \Delta H_T^\circ(\text{produits}) - \sum n_{\text{réactifs}} \Delta H_T^\circ(\text{réactifs}) \quad (\text{Eq. 1.14})$$

- Le changement d'enthalpie d'un processus qui parcourt plusieurs états transitoires est la somme des enthalpies des processus transitoires.
- Le changement d'enthalpie d'un processus cyclique fermé est nul.

8. Deuxième principe de la thermodynamique

Il n'y a pas d'asymétrie entre le travail et la chaleur, c.à.d que le *Travail* : est une forme d'énergie issue d'un mouvement ordonné et la *Chaleur* : est une forme d'énergie issue d'un mouvement désordonné.



Le travail du poids permet de générer de la chaleur.

L'apport de chaleur ne permet pas de générer du travail.

Figure 1.6. Rapport d'asymétrie entre le travail et la chaleur

Conclusion : le premier principe ne suffit pas à expliquer les évolutions naturelles.

- Besoin d'un variable thermodynamique pour exprimer le « désordre » : **l'entropie**
- Besoin d'un principe thermodynamique pour exprimer cette *asymétrie* : **le deuxième principe.**

8.1. Enoncé

Tout système est caractérisé par une fonction d'état S appelée *entropie*. Cette fonction entropie ne peut qu'augmenter pour un système isolé et fermé. La fonction S tend vers une valeur maximum.

L'entropie ne se définit de façon complète que dans le cadre de la physique statistique : les systèmes thermodynamiques ont tendance à évoluer à partir de configurations très ordonnées et statistiquement improbables vers des configurations désordonnées plus probables. Les systèmes tendent donc vers des états de désordre moléculaire maximum, vers le chaos.

Comme l'énergie interne, l'entropie S d'un système est une fonction qui ne dépend que de l'état du système et non de la manière dont on a atteint cet état. L'entropie vient du grec "*cause d'évolution*", qu'on peut comparer à l'étymologie du mot énergie qui provient du grec; "*cause de travail*". L'entropie S s'exprime en J/K . Supposons qu'on apporte, une quantité de chaleur Q à un système se trouvant à la température absolue T . La variation d'entropie du système (par rapport à l'extérieur) est :

$$dS = dS_{\text{int}} + dS_{\text{ext}} \quad (\text{Eq. 1.15})$$

- dS_{int} est la variation d'entropie interne : elle traduit la création d'entropie à l'intérieur du système. Elle ne dépend pas des échanges avec le milieu extérieur et ne varie qu'avec le degré d'irréversibilité de la transformation et le désordre qui s'ensuit à l'intérieur du système.
- dS_{ext} est la variation d'entropie externe due aux échanges de chaleur dQ avec le milieu extérieur. $dS_{\text{ext}} = dQ/T$ et $\Delta S_{\text{ext}} = Q/T$

$$dS = dS_{\text{int}} + Q/T \quad (\text{Eq. 1.16})$$

Quand on a affaire à une transformation irréversible, l'évaluation de la variation d'entropie d'un système isolé peut se faire en considérant des processus réversibles qui amèneraient le système au même état final. Du point de vue microscopique, le désordre moléculaire d'un système et de son environnement reste constant si la transformation est réversible et qu'il augmente si la transformation est irréversible.

- Si $\Delta S_{\text{int}} = 0$ alors le processus est **réversible**
- Si $\Delta S_{\text{int}} > 0$ alors le processus est **irréversible**

8.2. Signification physique de l'entropie

La notion d'entropie est liée aux possibilités de mouvements existants à l'échelle microscopique (mouvements de vibration, de rotation et translation).

L'entropie constitue en quelque sorte une mesure du *désordre régnant à l'échelle moléculaire*.

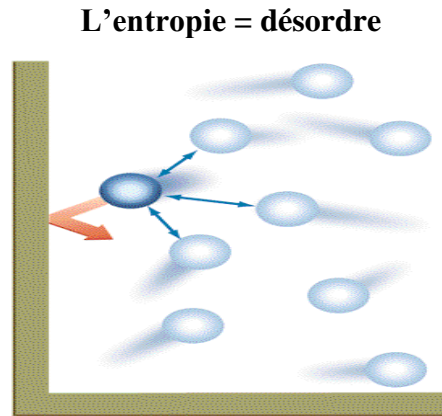


Figure 1.7. Désordre des molécules

En accord avec l'idée que l'entropie correspond au désordre, on observe que :

- ✓ $S(\text{solide}) < S(\text{liquide}) < S(\text{gaz})$ i.e., le désordre augmente en allant de solide à liquide à gaz **ex.**; $S(\text{diamant}) < S(\text{graphite})$ **i.e.**, le diamant a moins de désordre que le graphite
- ✓ pour une réaction où le désordre augmente, $\Delta S > 0$
- ✓ pour une réaction où le désordre diminue, $\Delta S < 0$
- ✓ la valeur de ΔS est indépendante de la trajectoire choisie, **i.e.**, S est une fonction d'état (raisonnable, car la différence dans le désordre des points initiaux et finaux ne devrait pas dépendre de la trajectoire choisie pour les joindre)

8.3. Variation de l'entropie avec la température

Soit un système fermé qui se transforme d'une manière réversible isobare où la température varie de T_1 à T_2 .

$$\Delta S_{\text{syst}} = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} \frac{dQ_{\text{rév}}}{T} \quad (\text{Eq. 1.17})$$

Or: $dQ_{\text{rév}} = n \cdot C_p \cdot dT \Rightarrow \Delta S_{\text{syst}} = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \frac{dT}{T}$ (Eq. 1.18)

S'il s'agit de la capacité calorifique massique $\Rightarrow \Delta S_{\text{syst}} = \int_{T_1}^{T_2} m C_p \frac{dT}{T}$ (Eq. 1.19)

8.4. Variation de l'entropie pour les changements de phase

Dans le cas où le système subit un changement de l'état physique : vaporisation, fusion, sublimation ; ΔS est donnée par :

$$\Delta S = n \text{ (ou } m) \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{Eq. 1.20})$$

9. Troisième principe de la thermodynamique

Le 3ème principe de la thermodynamique annonce que :

Au zéro absolue (0K) l'entropie d'un cristal pur (solide de structure ordonnée) est nulle

$$S_{0K} = 0$$

Ce principe également appelé « *hypothèse de Nernst* » affirme qu'au 0 K, il règne un ordre parfait c à d : il n'y a aucune agitation thermique à cette température et le cristal est parfait.

10. Enthalpie et Energie libre

La fonction entropie permet de prévenir le sens de la transformation mais son utilisation n'est pas évidente pour les réactions chimiques. En effet l'entropie à considérer est celle de l'univers (système + milieu extérieur) alors qu'il est préférable de définir des conditions liées directement au système étudié sans se soucier de l'extérieur. Ce dernier peut comporter plusieurs systèmes et les variations de ses entropies ne sont pas toujours faciles à déterminer. Ainsi, on définit deux (02) nouvelles fonctions d'état : « *l'enthalpie libre G* » et « *l'énergie libre F* » qui permettent d'atteindre cet objectif.

10.1. Energie libre F

L'énergie libre F (appelée aussi énergie de Helmholtz) est, en thermodynamique, une fonction d'état extensive dont la variation permet d'obtenir le travail utile susceptible d'être fourni par un système thermodynamique fermé, à température constante, au cours d'une transformation réversible. En anglais, cette grandeur est appelée énergie libre de Helmholtz et est généralement représentée par la lettre (A) dans les équations.

$$F = U - TS \quad (\text{Eq. 1.21})$$

10.2. Enthalpie libre G

L'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs, ou simplement énergie de Gibbs) est une fonction d'état introduite par (Josiah Willard Gibbs : 1839-1903), et généralement notée *G*.

Elle est associée au deuxième principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques.

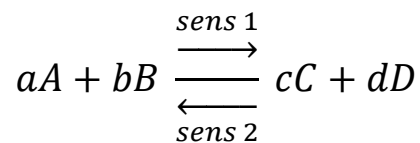
L'enthalpie libre G se comporte en effet comme une fonction potentielle et intègre le comportement du milieu extérieur. De plus, elle est la fonction d'état la plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques réalisés à température T et à pression P constantes, ce qui est le lot de nombreuses réactions effectuées à l'air libre, à la pression atmosphérique.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq. 1.22}).$$

Ainsi on conclue que :

- Si : $\Delta G < 0 \Rightarrow$ la transformation est spontanée (G diminue).
- Si : $\Delta G > 0 \Rightarrow$ la transformation ne peut pas avoir lieu spontanément (G augmente).
- Si : $\Delta G = 0$ ($G = \text{Cste}$) \Rightarrow le système est à l'état d'équilibre.

Pour une réaction chimique :



- Si : $\Delta G < 0 \Rightarrow$ la réaction a lieu dans le sens direct (sens (1)) ; elle est spontanée
- Si : $\Delta G > 0 \Rightarrow$ la réaction a lieu dans le sens inverse (sens (2)).
- Si : $\Delta G = 0$ ($G = \text{Cste}$) \Rightarrow le système est à l'état d'équilibre (la réaction a lieu dans les 2 sens).

Remarque : l'enthalpie libre est appelée également « **potentiel thermodynamique** ».

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{Eq. 1.23})$$

- si ΔH est négatif et ΔS est positif, ΔG est toujours négatif et la réaction se produit spontanément à toutes les températures
- si ΔH est positif et ΔS est négatif, ΔG est toujours positif et la réaction est spontanée dans le sens opposé à toutes les températures
- si ΔH est positif et ΔS est positif la réaction se produit spontanément à température élevée, mais à basse température, la réaction est spontanée dans le sens opposé
- si ΔH est négatif et ΔS est négatif, la réaction se produit spontanément à basse température, mais à température élevée, la réaction est spontanée dans le sens opposé

10.3. Enthalpie libre et Equilibre chimique

- pour des conditions arbitraires

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (\text{Eq. 1.24})$$

- il est donc possible de pousser une réaction à se produire spontanément (dans n'importe quelle direction) en jouant avec la valeur de Q
 - ✓ ex.; si ΔG° est positif, on peut rendre $Q \ll 1$ afin que $RT \ln Q$ est très négatif et $\Delta G < 0$
- un équilibre s'établit entre la réaction et la réaction opposée lorsque $RT \ln Q = -\Delta G^\circ$ à l'équilibre, $\Delta G = 0$, et $Q = K$, donc

$$\Delta G^\circ + RT \ln K = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (K : \text{constante d'équilibre})$$

Si ΔG° est négatif, $K > 1$ et les produits dominent à l'équilibre

Si ΔG° est positif, $K < 1$ et les réactifs dominent à l'équilibre

Equation de Van't Hoff

On peut déterminer les valeurs de ΔH° et ΔS° à partir des constantes d'équilibre (K_1 et K_2) à deux différentes températures (T_1 et T_2 , respectivement)

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ &= -RT_1 \ln K_1 \\ \Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ &= -RT_2 \ln K_2 \end{aligned}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} - \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1}$$

$$\begin{aligned} \ln K_1 &= \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\ \ln K_2 &= \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \end{aligned}$$

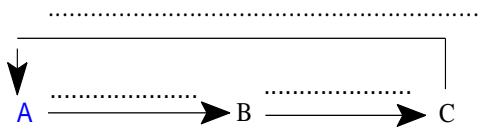
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

11. Exercices et corrigés

Exercice 01

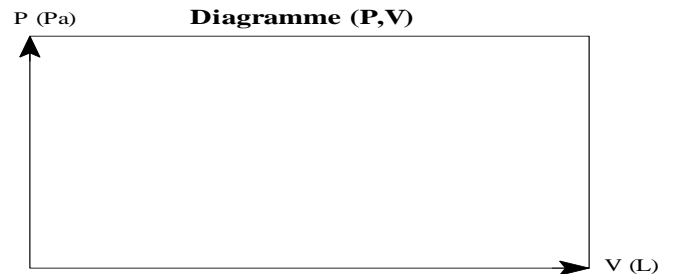
L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par $P_0 = 2.10^5 \text{ Pa}$, $V_0 = 14 \text{ L}$. On fait subir successivement à ce gaz les transformations réversibles suivantes : **a)** Une détente isobare qui double son volume; **b)** Une compression isotherme qui le ramène à son volume initial ; **c)** Un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial.

1. Compléter le tableau suivant.



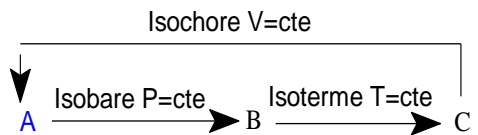
P (Pa)
V (m ³)
T (K)

2. Représenter le cycle de transformations dans le diagramme (P, V).



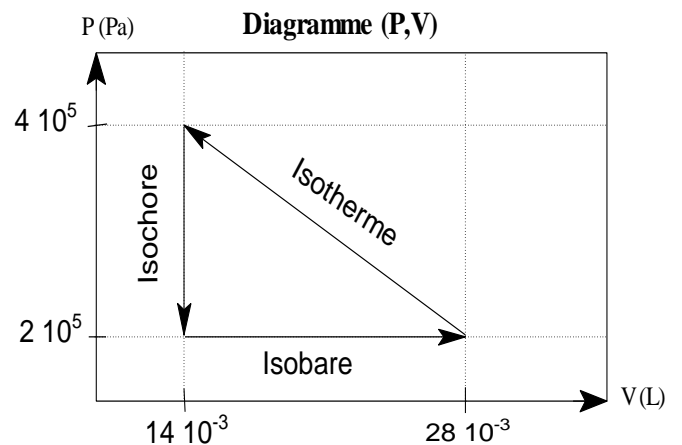
Correction

1. Compléter le tableau suivant.



P (Pa)	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$
V (m ³)	$14 \cdot 10^{-3}$	$28 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$
T (K)	337	674	674

2. Représenter le cycle de transformations dans le diagramme (P, V).



Exercice 02

Un récipient fermé par un piston mobile renferme 2 g d'hélium (gaz parfait monoatomique) dans les conditions (P₁, V₁). On opère une compression adiabatique de façon réversible qui amène le gaz dans les conditions (P₂, V₂). Sachant que P₁=1 bar ; V₁ = 10L ; P₂ = 3 bar.

Déterminer :

- a) le volume final V₂
- b) le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur
- c) la variation d'énergie interne du gaz
- d) déduire la variation de température du gaz sans calculer sa température initiale.

On donne : $\gamma = C_p/C_v = 5/3$; 1bar = 10⁵ Pascal ; R = 8,32 J.K⁻¹. mol⁻¹.

Correction

- a) le volume final
- V_2

$$\text{Adiabatique} \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2 = (P_1 / P_2)^{1/\gamma} \cdot V_1 \Rightarrow V_2 = 5.14L$$

- b) le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur

$$W = (P_2 V_2 - P_1 V_1) / (\gamma - 1) \Rightarrow W = 821.21J$$

- c) la variation d'énergie interne du gaz

$$\text{Adiabatique} \Rightarrow Q = 0 \text{ et } \Delta U = W + Q \Rightarrow \Delta U = W \Rightarrow \Delta U = 821.21J$$

- d) déduire la variation de température du gaz sans calculer sa température initiale.

$$\text{Adiabatique} \Rightarrow \Delta U = n C_p \Delta T \text{ avec } C_p = R / (\gamma - 1) \Rightarrow \Delta T = (\gamma - 1) \cdot \Delta U / (nR) \Rightarrow \Delta T = 65.8K$$

Exercice 03

Calculer la variation d'énergie interne de chacun des systèmes suivants :

- a) un système absorbe $Q = 2kJ$ tandis qu'il fournit à l'extérieur un travail $W = 500 J$.
- b) un gaz maintenu à volume constant cède $Q = 5kJ$.
- c) la compression adiabatique d'un gaz s'accomplit par un travail $W = 80 J$

Correction

- a) un système absorbe
- $Q = 2kJ$
- tandis qu'il fournit à l'extérieur un travail
- $W = 500 J$
- .

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow \Delta U = 2000 - 500 \Rightarrow \Delta U = 1500J$$

- b) un gaz maintenu à volume constant cède
- $Q = 5kJ$
- .

$$V = Cte \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = W \Rightarrow \Delta U = -5KJ$$

- c) la compression adiabatique d'un gaz s'accomplit par un travail
- $W = 80 J$

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W \Rightarrow \Delta U = -80J$$

Exercice 04

Une mole de $N_2 (g)$, considérée comme un gaz parfait est portée de $20^\circ C$ à $100^\circ C$.

Calculer la quantité de chaleur Q reçue par ce système, sa variation d'énergie interne ou sa variation d'enthalpie pour les 2 cas suivants :

- lorsque la transformation est isochore
- lorsque la transformation est isobare

On donne $C_p (N_2, g) = 33 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ et $R = 8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Correction

1. La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant.

La transformation étant isochore (volume constant), nous avons :

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$$

$$C_v = (33-8,31) = 24,69 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad Q_v = 1975,2 \text{ J}$$

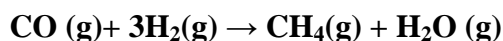
2. La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constante.

La transformation étant isobare (pression constante) nous avons :

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad Q_p = 2640 \text{ J}$$

Exercice 05

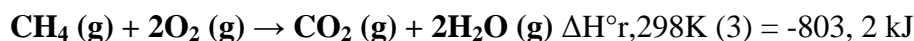
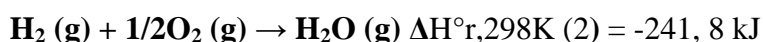
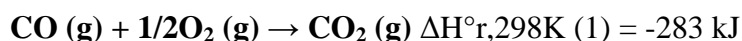
Calculer l'enthalpie standard $\Delta H^\circ_{r,298K}$ de la réaction suivante :



a) En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U^\circ_{r,298K}$ de la même réaction.

b) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique?

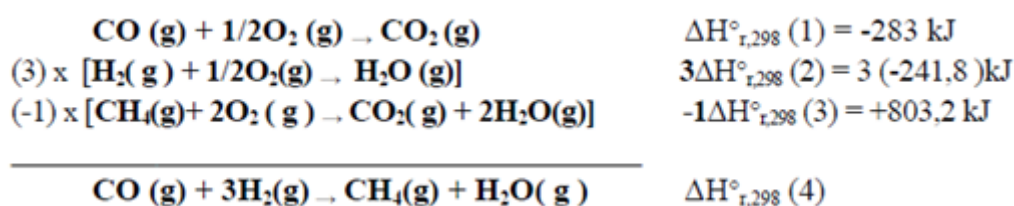
On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H^\circ_{r,298K}$ de CO, de H₂ et de CH₄ :



Correction

L'enthalpie $\Delta H^\circ_{r,298}$ de la réaction :

Méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.



$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = \Delta H^\circ_{r,298} (1) + 3\Delta H^\circ_{r,298} (2) - \Delta H^\circ_{r,298} (3)$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = -283 + 3 (-241,8) + 803,2 = -206,23 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = -206,23 \text{ kJ}$$

a) L'énergie interne $\Delta H^\circ_{r,298}$ de la réaction :

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta U^\circ_{r,298} + \Delta n_g RT ;$$

Δn_g est la variation des coefficients stoechiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux

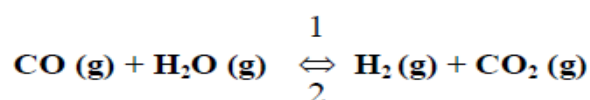
$$\Delta n_g = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux}) \Rightarrow \Delta n_g = 2-4 = -2$$

$$\Delta U^{\circ}_{r,298} = -206,23 - (8,31/1000) \cdot (298) \cdot (-2) = -201,28 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta U^{\circ}_{r,298} = -201,28 \text{ kJ}$$

b) La réaction est exothermique car $\Delta H^{\circ}_{r,298} (4) < 0$

Exercice 06

Lorsqu'on envoie dans un four à la température de 900°C , un courant gazeux, supposé parfait, constitué par un mélange de CO , CO_2 et H_2 sous la pression d'une atmosphère, il s'établit l'équilibre suivant :



1. Donner les variations d'enthalpie ($\Delta H^{\circ}_r, 298$) et d'entropie ($\Delta S^{\circ}_r, 298$) standards de la réaction.
2. Calculer la constante d'équilibre K_p à 900°C
3. Calculer le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre pour un mélange initial à 900°C de 20 moles de CO , 15 moles de CO_2 et 25 moles H_2 .
4. Calculer la température d'inversion de l'équilibre pour favoriser la formation de l'eau. On donne :

	CO (g)	H ₂ O (g)	H ₂ (g)	CO ₂ (g)
$S^{\circ}_{298}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	197.7	188.7	130.6	213.4
$\Delta H^{\circ}_{f,298}(\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-110.4	-241.6	0	-393.1

Correction

1. Pour calculer l'enthalpie standard de la réaction, on applique la loi de Hess :

$$\Delta H^{\circ}_r,298 = \Delta H^{\circ}_{f,298} (\text{H}_2, \text{g}) + \Delta H^{\circ}_{f,298} (\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H^{\circ}_{f,298} (\text{CO}, \text{g}) - \Delta H^{\circ}_{f,298} (\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta H^{\circ}_r,298 = 0 + (-393,1) - (-110,4) - (-241,6) = -41,10 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^{\circ}_r,298 = S^{\circ}_{298} (\text{H}_2, \text{g}) + S^{\circ}_{298} (\text{CO}_2, \text{g}) - S^{\circ}_{298} (\text{CO}, \text{g}) - S^{\circ}_{298} (\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta S^{\circ}_r,298 = 130,6 + 213,4 - 197,7 - 188,7 = -42,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

2. Appliquons la loi d'action de la masse (Loi de Guldberg et Waage), pour calculer la constante d'équilibre.

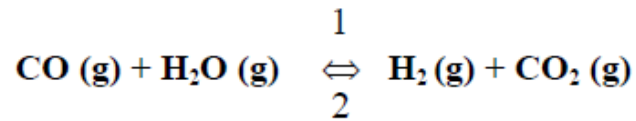
$$\text{A l'équilibre } \Delta G_T = \Delta G^{\circ}_T + RT \ln K_p = 0$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_p = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T = -41100 - 1173 \cdot (-42,4) = 8635,2 \text{ J}$$

$$\ln K_p = - \Delta G^\circ_T / RT = - 8635,2 / 8,31 (273+ 900) = \mathbf{-0,8859}$$

Kp = 0,412 à la température de 1173 K

3. Nombre de moles de différents constituants du mélange à l'équilibre.



État initiale	$n_o(\text{CO})$	$n_o(\text{H}_2\text{O})$	$n_o(\text{H}_2)$	$n_o(\text{CO}_2)$
	20	0	25	15
A l'équilibre	$20 - x$	$0 - x$	$25 + x$	$15 + x$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_p = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(25 + x)(15 + x)}{(20 - x)(-x)} = 0,412$$

$$\Rightarrow 0,6x^2 + 32x + 375 = 0 \Rightarrow x = -8,7 \text{ mole}$$

$$n(\text{CO}) = 28,7 \text{ moles} ; n(\text{H}_2) = 16,3 \text{ moles} ;$$

$$n(\text{CO}_2) = 6,3 \text{ moles} ; n(\text{H}_2\text{O}) = 8,7 \text{ moles}$$

4. Par définition, c'est la température T_i pour laquelle $\Delta G^\circ = 0$, ou $K_p = 1$.

$$T_i \text{ vérifie la relation : } T_i = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-41,10 \cdot 10^3}{-42,4} = 969,3 \text{ K}$$

Chapitre 2

Equilibre Chimique : Solubilité / Précipitation

1. Introduction

La notion intuitive de solubilité possède de nombreuses applications quotidiennes. L'usage des ions fluorures dans les dentifrices donne naissance au composé $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{s})$ moins soluble que l'émail naturel dans les acides comme la salive. L'ingestion de sulfate de baryum pourtant éminemment toxique est réalisée pour améliorer la qualité de radios intestinales et est justifiée par la très faible solubilité de $\text{BaSO}_4(\text{s})$ ainsi non absorbé par l'organisme. Les équilibres de solubilité sont également fréquemment utilisés dans l'industrie pour séparer les différents constituants métalliques des minerais par précipitation sélective sous forme de sulfures, de carbonates

Les réactions de précipitation jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours, en médecine, dans l'industrie chimique et l'environnement, etc...

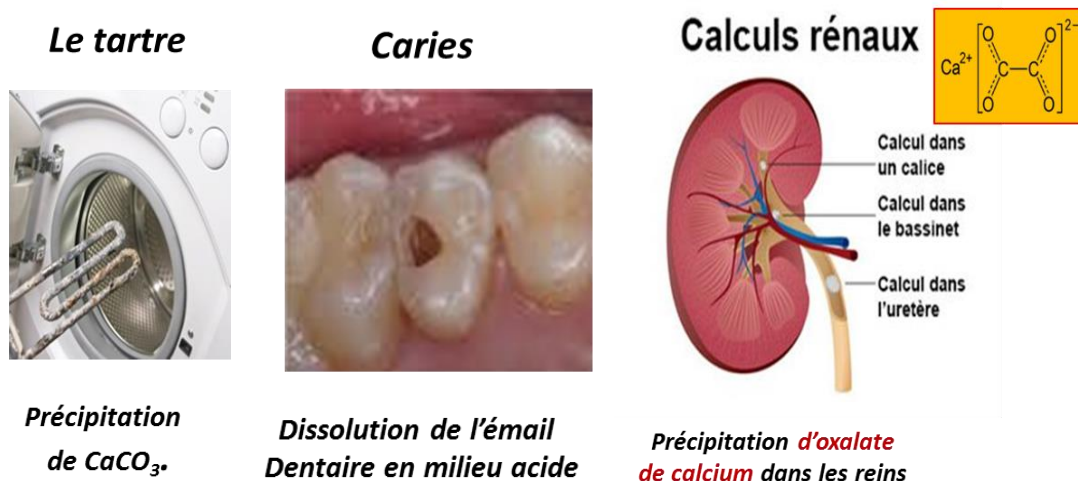


Figure 2.1. Intérêts de réaction de solubilité / précipitation

2. Électrolytes et Non-Électrolytes

Un électrolyte est une substance qui, dans l'eau, forme une solution conductrice de l'électricité

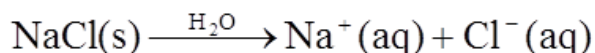
Un non-électrolyte est une substance qui, dans l'eau, forme une solution qui n'est pas conductrice d'électricité

Une solution conductrice d'électricité doit contenir des ions pour que le courant électrique passe d'une électrode à l'autre

L'eau pure contient très peu d'ions : $K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$ (Eq. 2.1)

Un électrolyte se dissocie pour former des ions en solution

Un électrolyte fort se dissocie en ions à 100% une fois dissous dans l'eau, par exemple,



La polarité des molécules d'eau aide à stabiliser les ions

L'hydratation est le processus par lequel des molécules d'eau sont disposées d'une manière particulière autour des ions.

3. Solubilité

La solubilité est la quantité maximale de substance qui peut se dissoudre dans un certain volume d'eau.

La solubilité d'un corps pur dépend, pour une température donnée, - de la structure du composé - et de la nature du solvant. Dans ce chapitre, nous n'aborderons que les solutions aqueuses. La solubilité peut s'exprimer en différentes unités :

- g/100 mL
- g/L
- mol/L.

La figure ci-dessous montre la masse en g de divers solutés que 100 mL d'eau froide peuvent dissoudre.

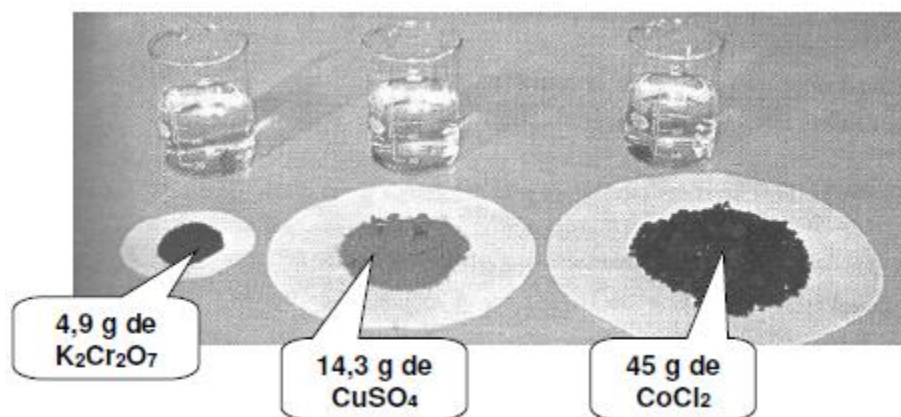


Figure 2.2. Masse de divers solutés dissous dans d'eau froide.

Conclusion :

- Le sulfate de cuivre(II) est environ 3 fois plus soluble que le dichromate de potassium
- Le chlorure de cobalt(II) est 9 fois plus soluble que le dichromate de potassium.

3.1. Soluble ou insoluble

Les substances sont plus ou moins solubles dans l'eau. Alors qu'il existe des substances très solubles, il n'existe pas de substances insolubles.

On distingue les substances:

- "dites" insolubles : solubilité (S) < 1 g/L
- moyennement solubles : solubilité (S) entre 1 et 10 g/L
- solubles : solubilité (S) > 10 g/L

La solubilité de la plupart des solides *augmente avec la température*.

3.2. Solutions saturées

Une *solution saturée*, à une température donnée, est une solution qui contient la quantité maximum de soluté qu'elle peut dissoudre.



Figure 2.3. Solution saturée

Considérons une solution saturée de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). Cette solution contient 4,9 g de soluté dans 100 mL de solution à 25 °C.

Si nous ajoutons, à notre solution, du dichromate de potassium solide, ce dernier se dépose au fond du bécher, car il ne peut plus se dissoudre.

Le mélange formé a les caractéristiques suivantes :

- La concentration de notre solution ne change pas lors de l'adjonction de sel, sauf si la température varie.
- Nous obtenons du sel solide en contact avec la solution saturée.
- Nous n'observons aucun changement (couleur, aspect etc.) de la solution au cours du temps.

En nous basant sur ces caractéristiques, nous pourrions conclure que la solution est inerte.

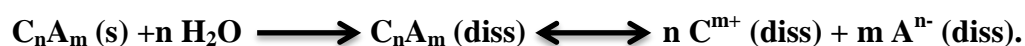
En fait, il y a un échange constant d'ions entre le solide et la solution saturée, sans que la quantité de solide ou que la concentration de la solution ne change.

Une solution saturée est, par définition, une solution en équilibre dynamique avec du soluté non dissout.

3.3. Produit de solubilité K_s

Certains composés ioniques, mis en solution aqueuse, ne s'y dissolvent pas complètement, on obtient une solution saturée en présence du solide.

La dissolution partielle du composé solide C_nA_m dans l'eau fournit une solution saturée, siège de l'équilibre hétérogène



La loi d'action de masse s'écrit:

$$K_s = [C^{m+}]^n [A^{n-}]^m \quad (\text{Eq. 2.2}) \quad \text{Concentrations en mol/L.}$$

K_s est une constante sans unité, qui ne dépend que de la température

Remarque 1 : Si la solution n'est pas saturée en sel solide, l'équilibre n'est pas atteint, on ne peut pas écrire la loi d'action de masse. Le produit des concentrations $[C^{m+}]^n [A^{n-}]^m$ est inférieur à K_s .

Remarque 2 : Le produit de solubilité est sans dimension.

Remarque 3 : Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme 10^{-x} , ce qui justifie l'emploi fréquent du pK_s .

$$-\log K_s = pK_s \text{ donc } K_s = 10^{-pK_s} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Remarque 4 : Pour utiliser le modèle du produit de solubilité, il ne faut pas utiliser de solutions trop concentrées ! Dans le cas contraire, il faut remplacer les concentrations molaires par les activités des ions.

❖ Quelques ordres de grandeur : A 25°C, on a :

Solubilité croissante

Solide	AgI	AgCl	CaCO ₃
pK _s	16.1	9.8	8.3
K _s	7.94 10 ⁻¹⁷	1.58 10 ⁻¹⁰	5.10 10 ⁻⁹

Le produit de solubilité est une constante qui permet de:

- Définir la quantité limitée de substance dissoute (solubilité)
- Prévoir les conditions de formation d'un précipité solide (précipitation).
 - ❖ Si : $[C^{m+}]^n [A^{n-}]^m < K_s \Rightarrow$ le corps reste dissous
 - ❖ Si : $[C^{m+}]^n [A^{n-}]^m > K_s \Rightarrow$ il y a précipitation sous forme solide

❖ Si : $[C^{m+}]^n [A^{n-}]^m = K_s \Rightarrow$ La solution est saturée

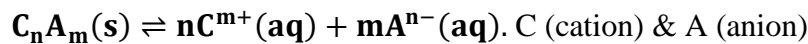
3.4. Règles de solubilité

- Tous les composés de métaux alcalins et d'ammonium sont solubles.
- Tous les, nitrates, les chlorates et les perchlorates sont solubles.
- La plupart des hydroxydes sont peu solubles ; exceptions notables : les hydroxydes de métaux alcalins et de baryum sont solubles.
- La plupart des chlorures, des bromures et des iodures sont solubles, sauf : composés avec Ag^+ , Cu^+ , Hg_2^{2+} et Pb^{2+} .
- La plupart des carbonates, des phosphates et des sulfures sont peu solubles, sauf : les composés que forment ces ions avec les ions de métaux alcalins et l'ion ammonium.
- La plupart des sulfates sont solubles, sauf : composés avec les ions Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Hg_2^{2+} et Pb^{2+} .

3.5. Relation entre K_s et la solubilité

Soit un produit C_nA_m de solubilité « S »

S = Concentration analytique de la solution saturée.



La solubilité s: concentration du soluté C_nA_m dans la solution saturée:

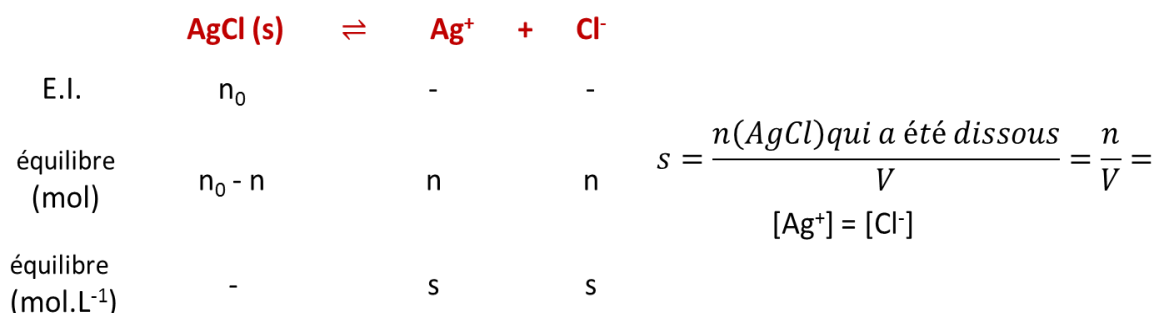
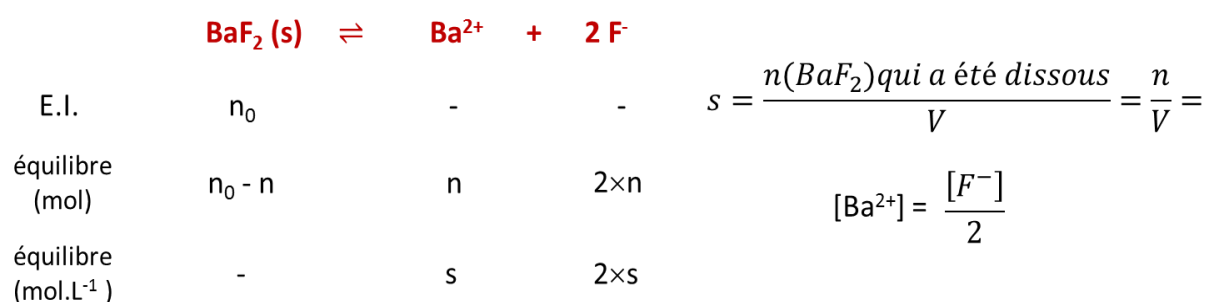
$$[C^{m+}] = n \cdot s \quad \& \quad [A^{n-}] = m \cdot s$$

Produit de solubilité K_s : concentration du soluté C_nA_m dans la solution saturée

$$K_s = [C^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

Relation entre K_s et s

$$K_s = n^n \cdot m^m \cdot s^{n+m} \quad s = \left(\frac{K_s}{n^n m^m} \right)^{1/(n+m)} = \left(\frac{10^{-pK_s}}{n^n m^m} \right)^{1/(n+m)} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Exemples**Dissolution de AgCl :****Dissolution de BaF₂ :**

Remarque : dans l'équilibre ci-dessus, la réaction de l'eau avec les ions fluorure a été négligée.

La connaissance du produit de solubilité permet de calculer la solubilité s d'un composé peu soluble.

Exemple 1 : solubilité du chlorure d'argent

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 2,0 \times 10^{-10}$$

$$\text{D'où } K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} \Rightarrow s = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exemple 2 : solubilité du fluorure de baryum BaF₂

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 = 1,0 \times 10^{-6}$$

$$\text{D'où } K_s = s \times (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} \Rightarrow s = 6,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

3.6. Influence de différents paramètres sur la solubilité

3.6.1. Influence de la température et de la pression

Pour la plupart des composés solides, on observe souvent une augmentation de la solubilité par élévation de la température. (Il existe quelques exceptions comme le carbonate de calcium par exemple CaCO_3).

Dans le cas des espèces gazeuses, on observe une diminution de la solubilité lorsque la température augmente. La pression a peu d'influence sur la solubilité d'un solide, en revanche une augmentation de pression est responsable d'une augmentation de solubilité d'un gaz.

3.6.2. Effet d'ions commun

Considérons le problème à l'aide du principe de Le Chatelier :



Imaginons une solution qui contient déjà la quantité maximale de sulfate d'argent qui peut s'y dissoudre;

On augmente la concentration des ions sulfate de cette solution en ajoutant du sulfate de sodium (Na_2SO_4).

Selon le principe de Le Chatelier, l'équilibre du système se déplacera de manière à consommer une partie des ions sulfate ajoutés, et à former du sulfate d'argent.

l'effet d'ion commun:

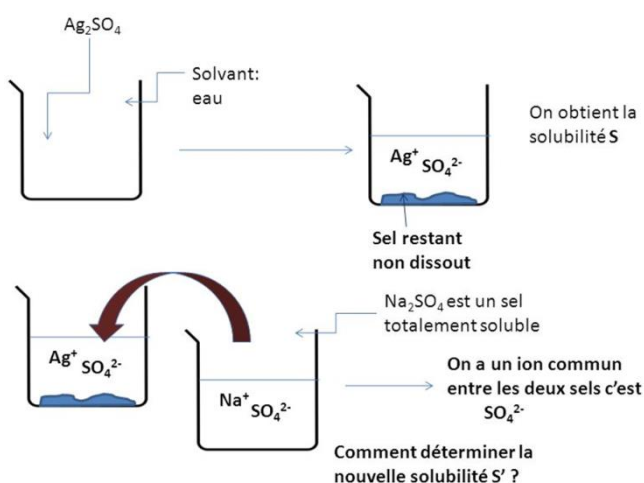
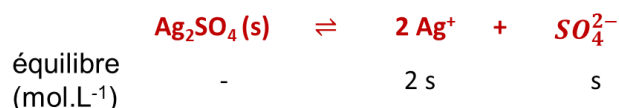


Figure 2.4. Effet d'ion sulfate commun

a) solubilité s dans l'eau pure

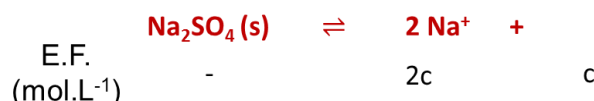


$$K_S = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = 1.58 \cdot 10^{-5}$$

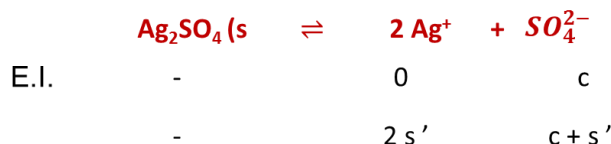
$$K_S = 4s^2 \cdot s = 4s^3 \Rightarrow s = \left(\frac{K_S}{4}\right)^{1/3} = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

b) solubilité s' dans une solution de sulfate de sodium de concentration (c = 1,0 mol.L⁻¹)

Le sulfate de sodium est un électrolyte fort qui se dissout totalement



Équilibre de dissolution du sulfate d'argent



$$K_S = 4s'^2 \times (c + s')$$

Hypothèse : $K_S \ll 1$ donc $s' \ll c$ d'où $c + s' \approx c$

$$K_S \approx 4s'^2 \times c \Rightarrow s' = \left(\frac{K_S}{4c}\right)^{1/2} = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

L'hypothèse est valide et s' est inférieure à s ($1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

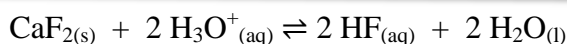
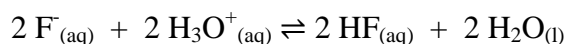
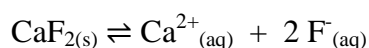
Remarque : l'effet d'un ion commun diminue toujours la solubilité.

3.6.3. Influence du pH

La solubilité de certains produits ioniques est influencée par le pH.

Ceci arrive si un des ions libérés par le composé réagit avec H_3O^+ ou OH^- .

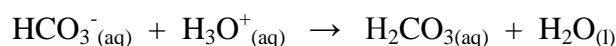
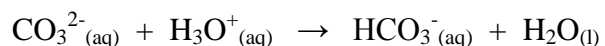
Exemple 01: $\text{CaF}_2(\text{s})$ en milieu acide; les ions F^- (base) réagissent avec H_3O^+ (acide)



Donc, la solubilité de CaF_2 est augmentée en milieu acide, car ces équilibres se déplacent vers la droite. Ce ne sont pas tous les composés qui agissent ainsi;

Exemple 02: Les calcaires (produits qui contiennent l'ion CO_3^{2-}) sont généralement insolubles; essayez de dissoudre le calcaire des tuyaux seulement avec de l'eau...

Toutefois, en milieu acide, ils sont plus solubles car l'ion carbonate forme l'ion hydrogencarbonate (HCO_3^-) et éventuellement l'acide carbonique qui se décompose en eau et en gaz carbonique.



Puisque le $\text{CO}_2(\text{g})$ s'échappe du milieu réactionnel, la réaction est complète vers la droite.

Donc, pour dissoudre le calcaire des tuyaux, on utilise une solution acide, habituellement HCl relativement dilué.

Exemples de composés dont la solubilité varie avec le pH.

Ce sont les composés dont l'un des ions possède un caractère acide ou basique, c'est à dire libérant en solution l'un des ions suivants :

- *Exemples d'anions* : hydroxyde OH^- , éthanoate CH_3COO^- , sulfure S^{2-} , nitrite NO_2^- , carbonate CO_3^{2-} , hydrogencarbonate HCO_3^- etc... Tous ces anions possèdent des propriétés basiques ou amphotères.
- *Exemples de cations* : ammonium NH_4^+ , éthyl-ammonium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, etc..., cations ayant un caractère acide.

On peut donc prévoir que la solubilité de l'hydroxyde de Zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ou celle du chlorure d'ammonium NH_4Cl va dépendre du pH.

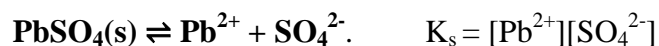
4. Exercices et corrections

Exercice 01 : Solubilité du sulfate de plomb

Le sulfate de plomb a un produit de solubilité égal à $K_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

$$M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}, M_{\text{S}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}, M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

1) Calculer la solubilité s dans l'eau et la masse de sulfate de plomb soluble dans 200 cm^3 d'eau.



La solution est électriquement neutre : $s = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$

$$K_s = s^2 \text{ doù } s = (1,6 \cdot 10^{-8})^{1/2} \Rightarrow s = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

2) Calculer la solubilité s_1 dans une solution déci-molaire de nitrate de plomb.

$$[\text{Pb}^{2+}] = (0,1+s_1) \text{ et } [\text{SO}_4^{2-}] = s_1 \Rightarrow K_s = s_1 (0,1+s_1)$$

$$s_1^2 + 0,1 s_1 - 1,6 \cdot 10^{-8} = 0 ; \text{hypothèse : } s_1^2 \text{ terme négligeable : résoudre } s_1 \sim 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L.}$$

$$s_1^2 = 2,6 \cdot 10^{-14} \text{ (l'hypothèse est bien vérifiée)}$$

3) Calculer la solubilité s_2 dans une solution à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de sodium.

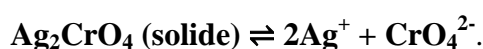
$$[\text{SO}_4^{2-}] = (0,001+s_2) \text{ et } [\text{Pb}^{2+}] = s_2 \Rightarrow K_s = s_2 (0,001+s_2)$$

$$s_2^2 + 0,001 s_2 - 1,6 \cdot 10^{-8} = 0 ; \text{résoudre } s_2 \sim 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Exercice 02 : Solubilité du chromate d'argent

Sachant qu'à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ le produit de solubilité du chromate d'argent est $K_s = 3 \cdot 10^{-12}$.

1) Calculer la solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 .



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

On pose $s = [\text{CrO}_4^{2-}]$ et solution électriquement neutre $\Rightarrow [\text{Ag}^+] = 2 [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 2s$

$$K_s = (2s)^2 s = 4s^3 = 3 \cdot 10^{-12} \Rightarrow s^3 = 0,75 \cdot 10^{-12}$$

Prendre la racine cubique : $s = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$

2) Que devient cette solubilité dans une solution aqueuse de chromate de potassium K_2CrO_4 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$?

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = (0,01+s_1) \text{ et } [\text{Ag}^+] = 2s_1 \Rightarrow K_s = 4s_1^2 (0,01+s_1)$$

$$4s_1^3 + 0,04 s_1^2 - 3 \cdot 10^{-12} = 0 ; \text{hypothèse : } s_1^3 \text{ terme négligeable : résoudre } s_1 \sim 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L.}$$

$$s_1^3 = 6,5 \cdot 10^{-16} \text{ (l'hypothèse est bien vérifiée).}$$

Exercice 03 : Solubilité de l'éthanoate d'argent en fonction du pH

L'éthanoate d'argent (CH_3COOAg) est peu soluble dans l'eau. On donne $K_s = 2 \cdot 10^{-3}$.

L'acide éthanoïque est un acide faible : $\text{p}K_a = 4,8$.

1) Calculer la solubilité s sans tenir compte de l'action des ions sur l'eau.



La solution est électriquement neutre : $s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$;

$$K_s = s^2 = 2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow s = 4,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

2) Quel est le pH de la solution saturée ?

Le couple acide / base $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ fixe le pH: $\text{pH} = \text{p}K_a = \log [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$

Le tableau ci-dessous est établi pour un volume $V = 1 \text{ L}$.

	avancement (mol)	CH_3COO^-	$+ \text{H}_2\text{O}$	$= \text{CH}_3\text{COOH}$	$+ \text{HO}^-$.
initial	0	$4,47 \cdot 10^{-2}$	solvant en large excès	0	0

en cours	x	$4,47 \cdot 10^{-2} - x$		x	x
final	x_f	$4,47 \cdot 10^{-2} - x_f$		x_f	x_f

$$K = \frac{[H_3O^+][HO^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.8}} = 6.3 \times 10^{-10} = \frac{x_f^2}{4.47 \times 10^{-2} - x_f}$$

$(4,47 \cdot 10^{-2} - x_f) 6,3 \cdot 10^{-10} = x_f^2$; $x_f^2 + 6,3 \cdot 10^{-10} x_f - 2,81 \cdot 10^{-11} = 0$; résoudre $x_f = 5,3 \cdot 10^{-6}$.

Le produit ionique de l'eau, à 25 °C, conduit à : $[H_3O^+] = 10^{-14} / 5,3 \cdot 10^{-6} = 1,9 \cdot 10^{-9}$. **pH = 8,7**.

3) L'approximation faite pour le calcul de s est-elle justifiée ?

Taux d'avancement final : $x_f / x_{\max} = 5,3 \cdot 10^{-6} / 4,47 \cdot 10^{-2} \sim 10^{-4}$. L'ion éthanoate réagissant très peu avec l'eau, l'approximation est justifiée.

4) En réalité la solubilité est-elle supérieure ou inférieure à la valeur calculée ? Justifier la réponse.



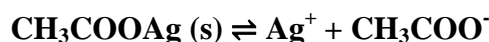
Une faible partie des ions éthanoate disparaît suivant (1) : en conséquence l'équilibre (2) est déplacé dans le sens direct : la solubilité est un peu plus grande que celle calculée.

A 100 cm³ d'une solution d'éthanoate de sodium à 0,2 mol.L⁻¹, on ajoute 100 cm³ d'une solution de nitrate d'argent à 0,2 mol.L⁻¹. On donne $M_{Ag} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$.

5) Montrer qu'il y a précipitation et calculer la masse du précipité obtenu.

Volume total de la solution : $V = 0,2 \text{ L}$; $[Ag^+]_i = 0,2 \times 0,1 / 0,2 = 0,1 \text{ mol/L}$.

$$[CH_3COO^-]_i = 0,2 \times 0,1 / 0,2 = 0,1 \text{ mol/L}$$



$K_s = 2 \cdot 10^{-3}$; quotient initial de réaction $Q_{ri} = [Ag^+]_i [CH_3COO^-]_i = 0,02$

$Q_{ri} > K_s$: l'équilibre est déplacé vers la gauche, sens indirect, précipitation de l'éthanoate d'argent.

Or $s = [Ag^+]_{fin} = 4,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$; quantité de matière d'ion argent ayant précipité :

$$s = (0,1 - 4,47 \cdot 10^{-2}) \times 0,2 \Rightarrow s = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Quantité de matière de précipité : $n = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

$M(CH_3COOAg) = 2 \times 12 + 3 + 32 + 108 = 167 \text{ g/mol}$.

Masse de précipité : $m = n M = 0,011 \times 167 \Rightarrow m = 1,8 \text{ g}$.

On tient compte de l'influence du pH sur la solubilité.

6) Établir la relation entre s, $[H_3O^+]$, K_s et K_a .

$$s = [Ag^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]; K_s = s ([CH_3COO^-] + [CH_3COOH])$$

Or la constante d'acidité de l'acide éthanoïque donne :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \text{ avec } s = [CH_3COO^-] \left(1 + \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}\right) = [CH_3COO^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}}\right)$$

$$s^2 = K_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}}\right)$$

7) Calculer la valeur de s pour $pH = 7$ et pour $pH = 4,5$.

$$pH = 7 : s^2 = 2 \cdot 10^{-3} (1 + 10^{-7}/10^{-4,8}) ; s = 4,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

$$pH = 4,5 : s^2 = 2 \cdot 10^{-3} (1 + 10^{-4,5}/10^{-4,8}) ; s = 7,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

8) Justifier qualitativement l'évolution de s lorsque le pH diminue.



Une petite partie des ions éthanoate disparaît suivant (1) quand le pH augmente : en conséquence l'équilibre (2) est déplacé dans le sens direct : la solubilité augmente.

Chapitre 3

Equilibre Chimique : Oxydo-Réduction

1. Introduction

Nous allons voir dans ce chapitre les réactions d'oxydoréduction est trouver une grande analogie avec les réactions acido-basiques. Ces réactions rédox, sont celles qui permettent les feux d'artifices par exemples ou bien qui expliquent la formation de la rouille. Elles sont aussi très importantes dans le domaine industriel (préparation de métaux par ex).

2. Définition

Dans les réactions d'oxydoréduction, il y a transfert de charges électriques entre un donneur et un accepteur d'électrons. Ce transfert peut avoir lieu de deux manières différentes :

- ❖ Entre une espèce chimique en solution et un métal conducteur de courant électrique (électrode) => Réaction électrochimique.
- ❖ Entre deux espèces chimiques en solution (oxydant et réducteur) => Réaction chimique d'oxydoréduction.

3. Fondements des réactions d'oxydoréduction.

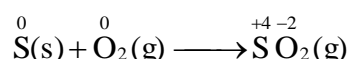
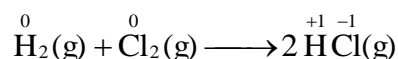
3.1. Nombre d'oxydation ou état d'oxydation

Pour des composés ioniques, le concept d'oxydation et de réduction est évident car on a un transfert complet d'électrons. Pour des composés covalents, on a seulement un transfert partiel d'électrons.

Le nombre d'oxydation d'un élément caractérise son état d'oxydation.

C'est un nombre algébrique entier noté en chiffre romain.

L'état d'oxydation d'un atome dans une molécule correspond à la charge qu'il aurait s'il y avait un transfert d'électrons complet de l'atome moins électronégatif à l'atome plus électronégatif.



Les chiffres qui apparaissent au-dessus des éléments sont les états d'oxydation

Une oxydation est l'augmentation de l'état d'oxydation d'un élément. Une réduction est la diminution de l'état d'oxydation d'un élément

Une réaction d'oxydoréduction est donc n'importe quelle réaction où il y a variation des états d'oxydation.

3.1.1. Règles pour le nombre d'oxydation

- Règle 1 Pour les éléments libres, chaque atome a un état d'oxydation égal à zéro (ex Ar, Ne, Xe, ...).
- Règle 2 Pour les ions monoatomiques, l'état d'oxydation est égal à la charge de l'ion. Tous les métaux alcalins ont un état d'oxydation de +1 et tous les métaux alcalino-terreux ont un état d'oxydation de +2, quel que soit le composé. L'aluminium a un état d'oxydation de +3 dans tous ses composés.
- Règle 3 L'état d'oxydation de l'oxygène dans la plupart des composés est -2; cependant, dans le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'ion peroxyde (O_2^{2-}), son état d'oxydation est -1.
- Règle 4 L'état d'oxydation de l'hydrogène est +1, sauf quand il est lié à un métal dans un composé binaire. Dans ce cas, son état d'oxydation est -1.
- Règle 5 Le fluor a un état d'oxydation de -1 dans tous ses composés. Les autres halogènes ont des états d'oxydation négatifs lorsqu'ils apparaissent comme un ion halogénure dans le composé. Par contre, quand ils se combinent avec l'oxygène, ils ont des états d'oxydation positifs.
- Règle 6 Dans une molécule neutre, la **somme** des états d'oxydation de tous les atomes doit être zéro. Dans un ion polyatomique, la **somme** des états d'oxydation de tous les éléments doit être égale à la charge nette de l'ion.

Exemple: Déterminez les états d'oxydation de tous les éléments des composés et des ions suivants: (a) Li_2O , (b) Na_2O_2 , (c) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, (d) BaH_2 , (e) OCl^- .

Solution:

- selon règle 2, Li est +1 / selon règle 6 (ou 3), O est -2
- selon règle 2, Na est +1 / selon règle 6 (ou 3), O est -1
- selon règle 3, O est -2 / selon règle 4, H est +1 / selon règle 6, C est 0
- selon règle 2, Ba est +2 / selon règle 6 (ou 4), H est -1
- selon règle 3, O est -2/ selon règle 6, Cl est +1

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Oxidation Numbers of Elements in Their Compounds

1 1A 1 H +1 -1																	18 8A 2 He
3 Li +1	4 2A 4 Be +2											13 3A 5 B +3	14 4A 6 C +4 +2 -4	15 5A 7 N +5 +4 +3 +2 +1 -2 -3	16 6A 8 O -2 -1	17 7A 9 F -1	10 Ne
11 Na +1	12 Mg +2											13 Al +3	14 Si +4 -4	15 P +5 +4 -3	16 S +6 +4 +2 -2	17 Cl +7 +6 +5 +4 +3 +1 -1	18 Ar
19 K +1	20 Ca +2	21 3B 21 Sc +3	22 4B 22 Ti +3 +2	23 5B 23 V +3 +2	24 6B 24 Cr +3 +2	25 7B 25 Mn +2 +3 +4 +7	26 8 26 Fe +2 +3 +6	27 9 27 Co +2 +3 +6	28 10 28 Ni +2 +3 +4	29 11 29 Cu +1 +2 +3	30 12 30 Zn +2	31 3A 31 Ga +3	32 4A 32 Ge +4 -4	33 5A 33 As +3 +5 -3	34 6A 34 Se +4 +6 -2	35 7A 35 Br +1 +3 +5 -1	36 Kr +2
37 Rb +1	38 Sr +2	39 Y +3	40 Zr +4	41 Nb +4	42 Mo +4 +5 +6	43 Tc +4 +6 +7	44 Ru +3 +4 +6 +8	45 Rh +3 +4 +6 +7	46 Pd +2 +4	47 Ag +1	48 Cd +2	49 In +3	50 Sn +2 +4	51 Sb +3 +5	52 Te +2 +4 +6	53 I -1 +1 +3 +5 +7	54 Xe +2
55 Cs +1	56 Ba +2	57 La +3	72 Hf +4	73 Ta +5	74 W +4 +6	75 Re +4 +6	76 Os +4 +6 +8	77 Ir +3 +4	78 Pt +2 +4	79 Au +1 +3	80 Hg +1 +2	81 Tl +1 +3	82 Pb +2 +4	83 Bi +3	84 Po +2	85 At -1	86 Rn

Figure 3.1. États d'oxydations des éléments dans le tableau périodique

Source : <https://www.chegg.com/homework-help/without-referring-figure-48-give-oxidation-numbers-alkali-al-chapter-4-problem-37-solution-9780077360368-exc>

Les éléments métalliques ont seulement des états d'oxydation positifs

Les éléments non métalliques peuvent avoir des états d'oxydation négatifs ou positifs

Les éléments représentatifs (groupes IA à VIIA) ne peuvent pas avoir un état d'oxydation supérieur au numéro de leur groupe

Les métaux de transition ont habituellement plusieurs états d'oxydation possibles

3.1.2. Reconnaître un réducteur et un oxydant à partir de la classification périodique des éléments.

Un grand nombre des réducteurs rencontrés sont des métaux (cuivre, argent, fer, magnésium...) Tous ces éléments se situent dans la partie gauche ou centrale de la classification. Ils ont tendance à céder des électrons.

Les principaux oxydants sont des corps simples correspondant à des éléments situés dans la partie droite de la classification (dioxygène, dihalogène). Ces éléments forment facilement des anions en captant des électrons.

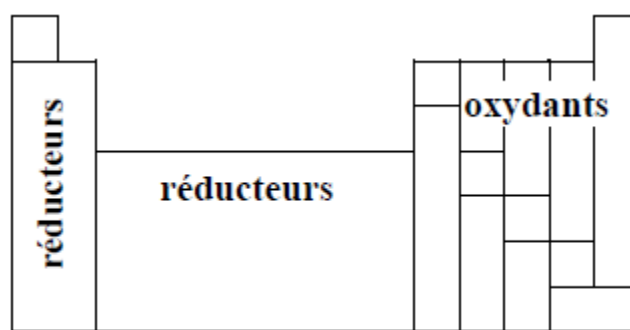
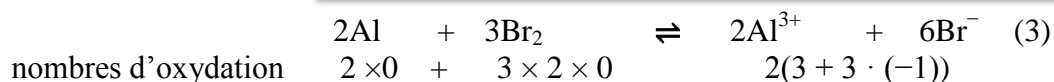
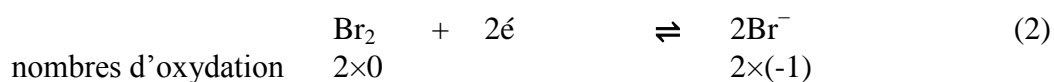


Figure 3.2. Réducteur et l'oxydant dans le tableau périodique

3.1.3. Nombre d'oxydation et nombre d'électrons échangés



Interprétation :

- (1) $\Delta \text{n.o.} = 3 - 0 = 3$, Al perd 3é
 (2) $\Delta \text{n.o.} = 2 \times (-1) - 2 \times 0 = -2$, Br₂ gagne 2é
 (3) $\Delta \text{n.o.} = 0 - 0 = 0$, n.o. est globalement invariant

En général :

Le nombre d'oxydation augmente de n unités \Rightarrow Le corps perd n électrons

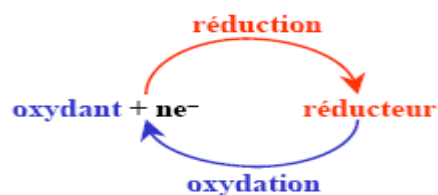
Le nombre d'oxydation diminue de n unités \Rightarrow le corps gagne n électrons

Dans une réaction le **n.o.** des réactifs est égal à celui des produits

3.2. Couple oxydoréduction

Chaque réaction d'oxydoréduction a un réducteur et un oxydant

- ✓ Le réducteur donne les électrons ou, vu autrement, le réducteur perd les électrons
- ✓ L'oxydant reçoit les électrons ou, vu autrement, L'oxydant capte les électrons



La réaction dans le sens (1) est dite RÉDUCTION => Gain d'électron(s)

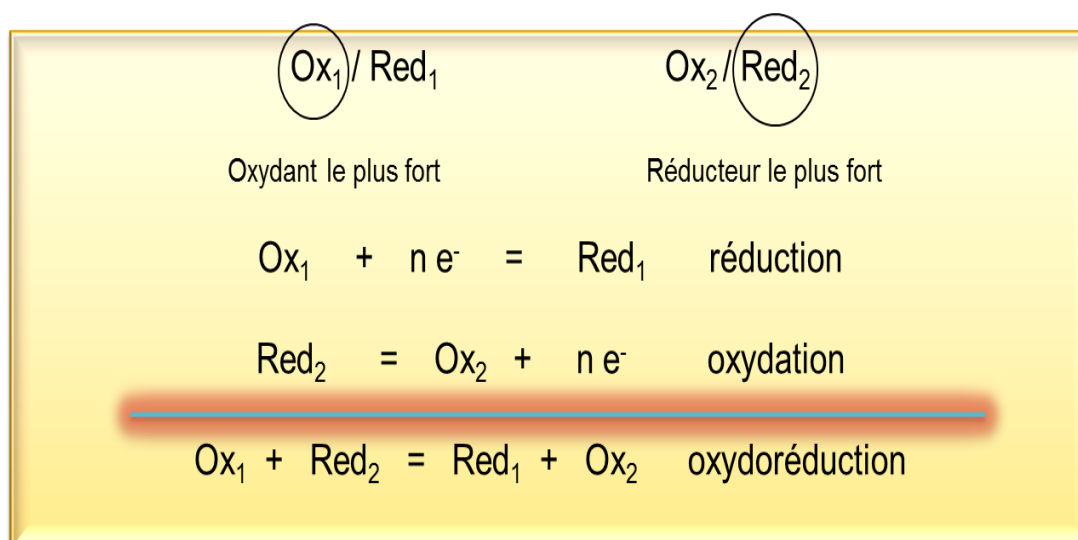
La réaction dans le sens (2) est dite OXYDATION => Cession d'électron(s)

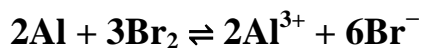
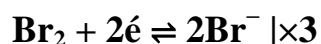
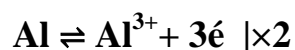
Tableau 3.1. Exemples de couples d'oxydoréduction

Couple Ox/Red	Equilibre de réduction
H^+ / H_2	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$
Ce^{4+} / Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$
I_2 / I^-	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$
Br_2 / Br^-	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$
ClO^- / Cl^-	$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$
MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$

3.3. Equilibre d'oxydoréduction

Quand on mélange deux couples redox, Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , il y a une réaction dans laquelle l'oxydant le plus fort capte les électrons et le réducteur le plus fort cède des électrons.



Exemple

Les électrons accaparés par le dibrome sont arrachés à l'aluminium. Pour que ces électrons soient en nombre égal, il faut que 3 molécules de dibrome réagissent avec 2 atomes d'aluminium.

Donc l'équation globale c'est une équation qui décrit l'oxydation de l'aluminium simultanément à la réduction du dibrome. C'est la réaction d'oxydo-réduction. Les ions Al^{3+} et Br^- s'attirent dans le rapport 2:3 pour former le solide ionique bromure d'aluminium ($\text{Al}^{3+}(\text{Br}^-)_3$)

Vocabulaire :

- Une espèce chimique qui perd des électrons est oxydée. (ici :Al)
- Une espèce chimique qui gagne des électrons est réduite.(ici : Br_2)
- Une espèce chimique qui cède des électrons est un réducteur.(ici :Al)
- Une espèce chimique qui capte des électrons est un oxydant.(ici : Br_2)
- Une espèce chimique qui donne des électrons à une autre espèce réduit cette espèce.(ici :Al réduit Br_2)
- Une espèce chimique qui prend des électrons d'une autre espèce oxyde cette espèce.(ici : Br_2 oxyde Al)

4. Piles électrochimiques et potentiel rédox**4.1. Piles électrochimiques**

Une pile permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique ; l'énergie chimique mise en jeu provient d'une transformation chimique ▪ Une pile est constituée de deux compartiments (les demi-piles).

Chaque demi-pile comporte une électrode en métal, plongeant dans une substance conductrice qui contient des ions (un électrolyte). Les deux compartiments sont reliés par une jonction assurant le passage des ions

La jonction entre demi-piles peut être réalisée par l'intermédiaire d'un pont salin, constitué d'un tube rempli d'une solution gélifiée contenant des ions susceptibles de se déplacer, ou par une paroi poreuse permettant le passage des ions de l'électrolyte.

La surface des électrodes est le siège de la transformation chimique mettant en jeu un transfert d'électrons : Les électrons sortent de l'électrode négative, se déplacent dans le circuit pour parvenir ensuite à l'électrode positive.

Au pôle négatif (*anode*), des électrons sont produits au cours d'une réaction d'oxydation

Au pôle positif (*cathode*), les électrons sont consommés au cours d'une réaction de réduction.

4.1.1. Pile Daniell

La pile Daniell (ou pile cuivre-zinc) est constituée de deux demi-piles :

- l'une formée d'une plaque de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre,
- l'autre d'une plaque de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin rempli d'une solution de sulfate de sodium (2Na^+ , SO_4^{2-}).

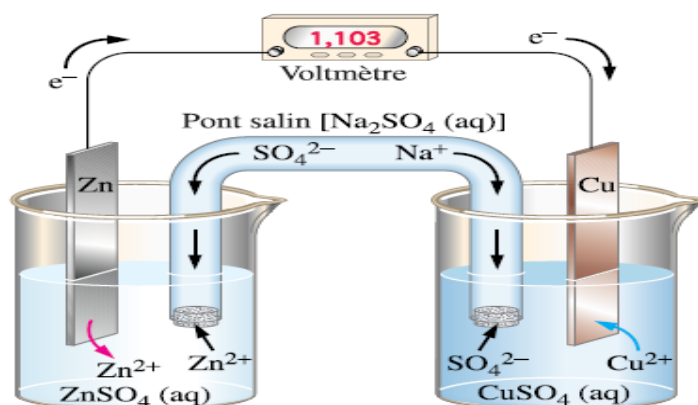
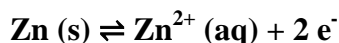


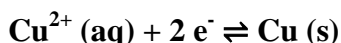
Figure 3.3. Pile de Daniell

Source : <http://tpe-electricite.weebly.com/nos-expeacuteriences.html>

L'**anode** (-) est l'électrode où se produit l'**oxydation**



La **cathode** (+) est l'électrode où se produit la **réduction**



Truc mnémotechnique :

anode et **oxydation** commencent par une voyelle

cathode et **réduction** commencent par une consonne

Quelques termes importants

- Pour l'exemple qui précède, on écrit



- Par convention, on écrit à gauche le couple rédox impliqué à l'anode et à droite celui impliqué à la cathode.
- Le pont salin est représenté par la double barre.
- Le trait simple représente la limite entre les différentes phases, comme une solution et une électrode solide.
- Si la réaction à l'une des électrodes implique deux ions, on plonge une tige de platine dans la solution et on écrit **Pt** dans la représentation schématique de la pile.

Ex :



- la représentation schématique de la pile est :

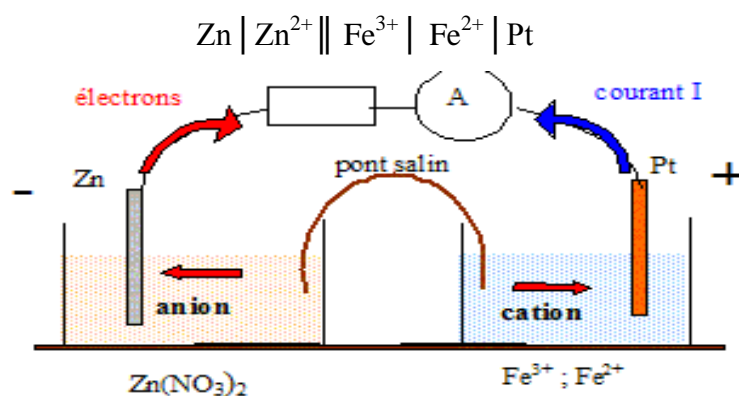


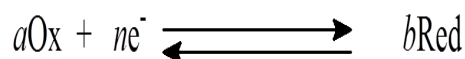
Figure 3.4. Pile à platine

Source : <http://www.chimix.com/an8/bac8/stl890.htm>

4.2. Electrode et potentiel d'électrode

4.2.1. Loi de Nernst

- Soit la réaction du couple redox Ox/Red



a et b sont des coefficients stœchiométriques

L'équation de NERNST donne le potentiel électrique d'une électrode :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

➤ Avec des gaz, les concentrations sont remplacées par les pressions.

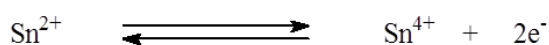
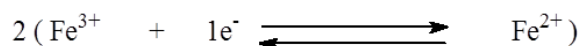
Ainsi prenons le cas du couple Cl_2/Cl^-

$$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{P(\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

➤

On a les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ On peut donc écrire:



$$E_1 = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$E_2 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$

E°

$E_2 = 0,77 \text{ V}$

$E_1 = 0,15 \text{ V}$

$$E_1 = E_2$$

$$E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = E^\circ_2 + \frac{0,06}{2} \times 2 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Astuce, on a multiplié par 2 et divisé par 2 à droite...

$$E^\circ_2 - E^\circ_1 = \frac{0,06}{2} \times \left(\log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} \right)$$

$$E^\circ_2 - E^\circ_1 = \frac{0,06}{2} \times \left(\log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \times \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \right)$$

On trouve alors: $E^\circ_2 - E^\circ_1 = 0,03 \times \log K$

On peut calculer K:

$$K = 10^{\frac{1}{0,03} \times (E^\circ_2 - E^\circ_1)} = 10^{\frac{0,62}{0,03}} = 10^{20,7}$$

$K \gg 10^4$ la réaction est donc totale!

Traiter de la même manière le cas de la pile Daniell est montrer que $K = 10^{36,7}$ (pour les étudiants)

4.2.2. Potentiels d'électrodes

Chaque demi-pile est caractérisée par un potentiel électrique (en V), le potentiel du pôle positif (cathode) étant supérieur au potentiel du pôle négatif (anode).

On ne peut pas mesurer ces potentiels ; on peut simplement mesurer la différence de ces potentiels à l'aide d'un voltmètre placé aux bornes de la pile lorsque celle-ci ne débite pas de courant. Cette différence de potentiels est appelée « *f.e.m* », force électromotrice

4.2.3. Potentiels standards

Réalisons la pile suivante :

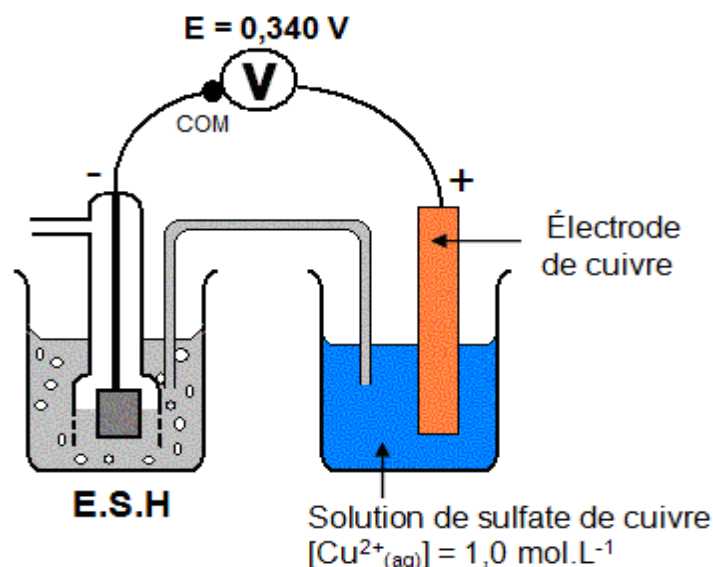


Figure 3.5. Électrode standard de cuivre

Source : <http://leonardvinci.e-monsite.com/medias/files/11.pile-1.pdf>

La demi pile de droite est constituée d'une plaque de cuivre (pôle + de la pile) trempant dans une solution de sulfate de cuivre. Cette demi-pile met en jeu le couple Cu^{2+}/Cu

La demi-pile de gauche est particulière : elle est constituée d'un fil de platine (pôle – de la pile) trempant dans une solution d'acide chlorhydrique ; un courant de dihydrogène H_2 arrive au contact avec le fil de platine. Cette demi-pile mettant en jeu le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est appelée «*électrode standard à hydrogène* et notée *E.S.H*».

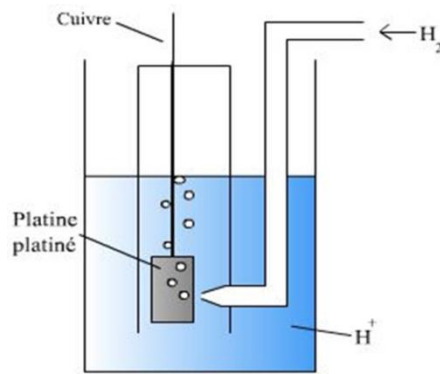


Figure 3.6. Électrode standard à hydrogène

Source : <http://www.sciences-en->

[ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_gen/redox/reaction_redox/r_redox_6.htm](http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_gen/redox/reaction_redox/r_redox_6.htm)

On dit que l'on travaille dans les conditions standards lorsque :

- Les concentrations des ions valent 1,0 mol.L⁻¹.
- La température est de 25°C.
- La pression du gaz H₂ dans l'E.S.H. est de 1 atm.

Dans ces conditions, les potentiels d'électrodes sont notés E⁰

A l'aide du voltmètre on mesure la *f.e.m* de la pile :

$$E = E^+ - E^- = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{ESH}) = 0,340 \text{ V}$$

Par convention, on pose : **E⁰(ESH) = 0 V**

On a donc : **E⁰ (Cu²⁺/Cu) = 0,340 V**

Remarque

On peut de même réaliser de nombreuses piles afin de déterminer les potentiels standards des couples oxydant/réducteur.

Tableau 3.2. Potentiel standards et l'oxydant le plus forts

Oxydant	Réducteur	E ⁰ (V)
Li ⁺	Li	-3,04
K ⁺	K	-2,92
Ba ²⁺	Ba	-2,9
Ni ²⁺	Ni	-0,257
Sn ²⁺	Sn	-0,14
Pb ²⁺	Pb	-0,13
H ₃ O ⁺	H _{2(g)}	0
O _{2(g)}	H ₂ O	1,23
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33
Cl _{2(aq)}	Cl ⁻	1,39
PbO ₂	Pb ²⁺	1,45
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51
Au ³⁺	Au	1,52
MnO ₄ ⁻	MnO ₂	1,69
S ₂	SO ₄ ²⁻	2,1
F ₂	F ⁻	2,87

Annotations: "Réducteur le plus fort" points to Li; "Oxydant le plus fort" points to F₂; "Force des oxydants" (upward triangle) and "Force des réducteurs" (downward triangle) are shown on the left and right respectively.

Ces potentiels permettent de déterminer la *f.e.m.* initiale d'une pile constituée dans les conditions standards

Ils permettent également de déterminer la réaction spontanée donc le sens de circulation des électrons

La réaction spontanée à lieu dans une pile entre l'oxydant du couple de plus fort potentiel et le réducteur du couple de plus faible potentiel

On résume parfois cette loi par la figure 3.7 ; et cette loi est communément appelée « **règle du gamma** »

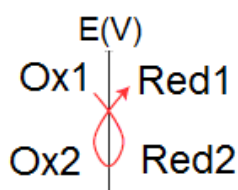


Figure 3.7. Règle du gamma et pouvoir oxydant

4.2.4. Différentes électrodes

4.2.4.1. Electrode indicatrices métallique et à gaz

Cette dénomination désigne:

- Soit un métal plongeant dans une solution contenant ses ions formant ainsi la demi-pile Mn^{+}/M .
- Soit une lame de platine platiné plongeant dans une solution contenant l'une des formes réduite ou oxydée d'un couple, l'autre forme étant un gaz (comme par exemple H_2).

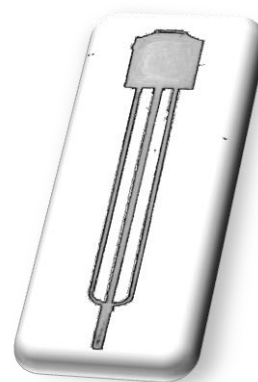


Figure 3.8. Electrode indicatrices métallique et à gaz

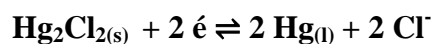
4.2.4.2. Electrodes de référence de Calomel

La plus utilisée:

Elle met en jeu le couple Hg_2Cl_2/Cl^- .

L'électrode au calomel

Calomel solide



Comme la concentration d'un solide est de un 01

$$E_{\text{cal}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E_{\text{cal}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Si la concentration en ions chlorure reste constante alors E_{cal} reste constante et cette électrode peut servir de référence. $E^\circ_{\text{cal}} = 0,250 \text{ V}$.

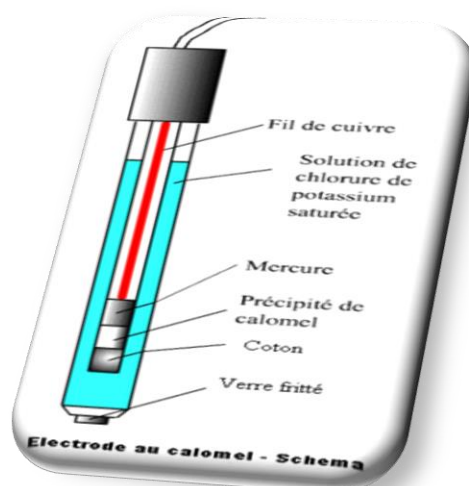
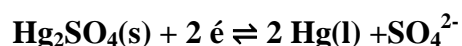


Figure 3.9. Electrodes de référence de Calomel

4.2.4.3. Electrodes de sulfate de mercure

L'électrode au sulfate de mercure met en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$



$$E_{\text{mer}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Hg}_2\text{SO}_4]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$[\text{Hg}_2\text{SO}_4] = 1$ donc

$$E_{\text{mer}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} + 0,03 \times \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Avec une solution saturée en sulfate de potassium: $E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = 0,680 \text{ V}$

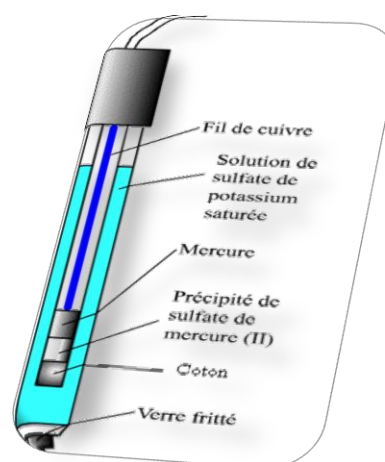
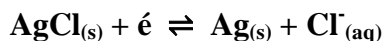


Figure 3.10. Electrodes de sulfate de mercure

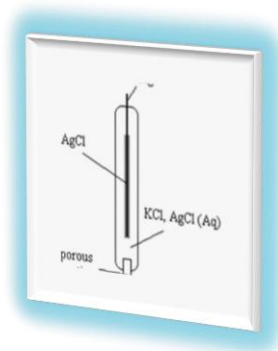
4.2.4.4. Electrodes de chlorure d'argent

L'électrode au chlorure d'argent met en jeu

le couple: $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$:



$$E_{\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}} + 0,06 \times \log \frac{1}{[\text{Cl}^{-}]}$$



Pour une solution saturée en ions

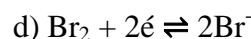
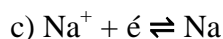
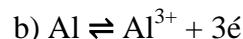
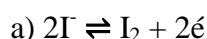
chlorures : $E_{\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}} = 0,197 \text{ V}$

Figure 3. . Electrodes de chlorure d'argent

5. Exercices et corrections

Exercice 01

Trouvez les réactions d'oxydation et les réactions de réduction :



Dites, pour chaque réaction, quelle est la forme oxydante et quelle est la forme réductrice.

Correction

a et b : oxydation car il y a libération d'électrons. I^{-} et Al sont des réducteurs.

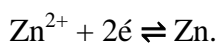
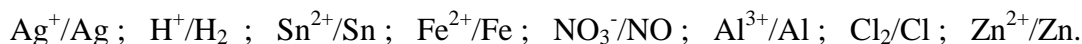
c et d : réduction car il y a capture d'électrons. Na^{+} et Br_2 sont des oxydants.

Exercice 02

Reconstituer les couples oxydant/réducteur et les demi-réactions :



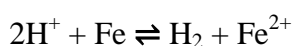
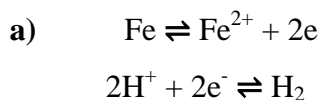
Correction



Exercice 03

Un clou de masse 500 mg est plongé dans 50 ml d'acide chlorhydrique à 1,0 mol.l⁻¹.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- Calculer le volume de dihydrogène dégagé, lorsque tout le clou a été oxydé.
- Calculer la concentration de toutes les espèces ioniques présentes dans la solution en fin de réaction.

Correction

b) Les coefficients nous montrent qu'une mole de Fe correspond à un dégagement de une mole de H₂, donc : n(Fe) = n(H₂) et n(Fe) = m(Fe)/M(Fe) = 0,5/55,8 = 8,96.10⁻³ mol

Si on prend comme volume molaire normal 22,4 L :

$$V(\text{H}_2) = 8,96.10^{-3} \times 22,4 \Rightarrow V(\text{H}_2) = 200 \text{ cm}^3$$

c) Il y a des Fe²⁺, des H₃O⁺(H⁺), des Cl⁻, des OH⁻.

$$n(\text{Fe}) = n(\text{Fe}^{2+}) \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 8,96.10^{-3}/50.10^{-3} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 0,179 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Au début : } [\text{HCl}] = [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Comme Cl}^- \text{ ne réagit pas, à la fin, on a encore : } [\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

Par contre :

$$[\text{H}^+] \text{ restant} = [\text{H}^+] \text{ initial} - [\text{H}^+] \text{ disparu}$$

$$[\text{H}^+] \text{ initial} = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] \text{ disparu} = 2[\text{Fe}^{2+}] = 0,359 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Donc } [\text{H}^+] = 0,64 \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice 04

On considère une pile fonctionnant à température et pression normale et constituée des éléments suivants :

- Le compartiment (A) comporte une électrode de cuivre métallique plongeant dans une solution à 0,5 mol.L⁻¹ d'ions cuivre Cu²⁺.
- Le compartiment (B) est formé par un fil de platine métallique plongeant dans une solution d'ions Fer III (Fe³⁺) et d'ions fer II (Fe²⁺) ; les concentrations sont :

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ V} ; E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,770 \text{ V}$$

Correction

1) Demi-équations associées aux couples



2) Potentiel de chaque électrode

$$E_A = E^0 + \frac{0.06}{2} \times \log[\text{Cu}^{2+}] = 0.345 + 0.03 \times \log(0.5) = \mathbf{0.336V}$$

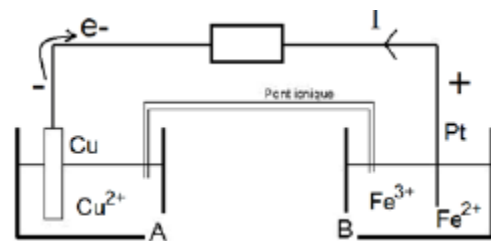
$$E_B = E^0 + \frac{0.06}{1} \times \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] = 0.770 + 0.06 \times \log(0.2) = \mathbf{0.788V}$$

3) Schéma de la pile

$$E_B > E_A$$

Le pôle + de la pile est le fil de platine

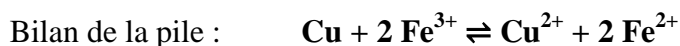
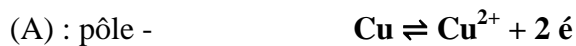
Le pôle - de la pile est la plaque de cuivre



4) f.e.m de la pile

$$E = E_B - E_A = 0.788 - 0.336 = \mathbf{0,452 V}$$

5) Réactions au niveau des électrodes et réaction traduisant le fonctionnement de la pile formée



Chapitre 4

Equilibre Chimique : Acido-Basique

1. Introduction

L'acido-basité est un concept très général, qui dépasse largement le cadre des solutions aqueuses. Les problèmes ne sont pas les mêmes dans tous les solvants, mais il est possible de faire une théorie générale du concept d'acido-basité. Nous nous limiterons au cas des solutions aqueuses, qui sont de la plus grande importance, en particulier dans les phénomènes biologiques (la plupart des enzymes travaillent à des pH particuliers, le sang est un milieu tampon très puissant et la variation de son pH de seulement 0,1 unité peut entraîner la mort...), mais aussi géologiques (l'eau étant omniprésente sur Terre intervient dans les processus de formation et de transformation des roches). La théorie des acides et celle des bases sont restées distinctes jusqu'aux travaux de Brønsted et Lowry (1923), qui ont montré qu'il s'agit de deux facettes d'un même phénomène, et ont posé les bases de la théorie moderne de l'acido-basité.

2. Couple acide-base

2.1. Couple acide-base selon Brønsted.

En 1923, Bronsted (chimiste Danois) et Lowry (chimiste anglais) proposent la définition suivante :

Un **acide** selon Brønsted est une espèce chimique susceptible de **céder un proton H^+**

Notation conventionnelle : $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, ou bien $AH^+ \rightleftharpoons A + H^+$

Une **base** selon Brønsted est une espèce chimique susceptible de **recevoir un proton H^+**

Notation conventionnelle : $B^- + H^+ \rightleftharpoons BH$, ou bien $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

Remarque : il existe des polyacides pouvant céder plusieurs protons, comme H_2SO_4 , et des polybases pouvant capturer plusieurs protons.

Exemples :

Couple HCl/Cl^- $HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$

Couple NH_4^+/NH_3 $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$

Les acides et bases courants au laboratoire (A connaître) :

- Acide Chlorhydrique : HCl
- Acide sulfurique : H_2SO_4
- Acide nitrique : HNO_3

- Acide phosphorique : H_3PO_4
- Acide acétique (ou éthanoïque)
- Soude (ou hydroxyde de sodium)
- Potasse : KOH
- Ion hydrogénocarbonate HCO_3^-
- Ammoniac NH_3

2.2. Définition des acides selon Lewis

Un acide est une molécule ou un ion porteur d'une lacune électronique c'est un composé électrophile. C'est un accepteur de doublet d'électron.

Une base est une molécule pour un ion donneur de doublet d'électron. C'est un composé nucléophile.

2.3. Nomenclature des acides et des bases

Pour les acides dont le nom termine en « -IQUE », la base conjuguée a une terminaison en « -ATE » Exemple : Acide nitrique HNO_3 et ion nitrate Les terminaisons en « -HYDRIQUE » de l'acide deviennent « -URE » pour les bases conjuguées Exemple : acide chlorhydrique HCl et chlorure Cl^- Les acides terminant par « -EUX » donnent des bases en « -ITE » Exemple : acide nitreux HNO_2 et ion nitrite NO_2^-

2.4. Couple acide-base conjugués

Un acide et une base sont dit **conjugués** s'ils se transforment l'un en l'autre en cédant/recevant respectivement un proton.

Un acide et sa base conjuguée forment un **couple acide-base**.

Toute réaction acido-basique met en jeu deux couples acide-base.

Tableau 4.1. Nomenclature des couples acides - bases

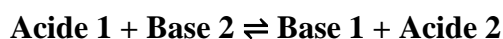
Acide	Formule	Base	Formule
Acide nitrique	HNO_3	Ion nitrate	NO_3^-
Acide perchlorique	HClO_4	Ion perchlorate	ClO_4^-
Acide iodique	HIO_3	Ion iodate	IO_3^-
Acide méthanoïque (formique)	HCOOH	Ion méthanoate	HCOO^-
Acide acétique (éthanoïque)	CH_3COOH	Ion acétate	CH_3COO^-
Acide benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Ion benzoate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
Acide oxalique	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ion hydrogéné oxalate	HC_2O_4^-
Ion hydrogéné oxalate	HC_2O_4^-	Ion dihydrogéné	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

		oxalate	
Acide carbonique	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$	Ion hydrogène carbonate	HCO_3^-
Ion hydrogène carbonate	HCO_3^-	Ion carbonate	CO_3^{2-}
Acide Fluorhydrique	HF	Ion fluorure	F^-
Acide chlorhydrique	HCl	Ion chlorure	Cl^-
Acide nitreux	HNO_2	Ion nitrite	NO_2^-
Acide hypochloreux	HClO	Ion hypochlorite	ClO^-

3. Réaction acido-basique

Une réaction acide base est une réaction d'échange d'ion H^+ entre un donneur de H^+ (acide) et un accepteur d'ion H^+ (base).

Les protons H^+ n'existant pas librement dans l'eau, un acide ne pourra céder un proton que s'il est mis en présence d'une base pouvant l'accepter. La réaction de transfert de proton est appelée *réaction acide-base* et s'écrit :



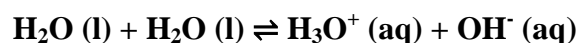
4. Ionisation de l'eau

L'eau joue un rôle particulier dans l'étude des solutions aqueuses. En effet, en tant que solvant, elle est le constituant majoritaire du milieu réactionnel. Ceci est particulièrement vrai si on s'intéresse aux réactions acido-basiques, car elle intervient dans deux couples acide-base. L'eau est la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, et l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$:



L'ion H_3O^+ est appelé l'ion *oxonium*. L'ion HO^- est l'ion *hydroxyde*. Une espèce, telle l'eau, pouvant se comporter soit comme un acide soit comme une base en solution aqueuse est appelée un *ampholyte*.

L'eau pure contient une quantité très faible d'ions hydronium et hydroxyde, H_3O^+ (aq) et OH^- (aq), qui proviennent de l'équilibre



Dans cette réaction, les protons sont transférés d'une molécule d'eau à une autre. On note ainsi que l'eau agit à la fois comme acide (donneur) et comme base (récepteur de proton). La réaction décrite ci-dessus est une réaction d'autoprotolyse ('autoprotonation'). La constante d'équilibre correspondante s'écrit

$$K_{\text{eau}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Cette constante est le *produit ionique de l'eau*. $K_{\text{eau}} = 10^{-14}$ à 25°C.

La valeur très faible de K_{eau} signifie que les concentrations de H_3O^+ (aq) et OH^- (aq) dans l'eau pure sont très faibles. L'équilibre est fortement déplacé vers la gauche. D'après la stœchiométrie de l'équation, si on part de 2 H_2O (l), on produira H_3O^+ (aq) et OH^- (aq) en quantités égales. On aura donc, dans l'eau pure,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

On peut utiliser cette relation dans précédente, et obtenir $K_{\text{eau}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$, ce qui donne

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{eau}}}$$

Ainsi, dans l'eau pure à 25°C, $[\text{H}_3\text{O}^+] = (10^{-14})^{1/2} = 10^{-7}$ mol/L, et comme $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ mol/L.

Quand d'autres substances sont présentes dans l'eau, la relation $K_{\text{eau}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ est encore valable, mais la relation $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ n'est pas nécessairement vérifiée. On distinguera alors

- les solutions neutres $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
- les solutions acides $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$
- les solutions basiques $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

5. Constante d'équilibre et forces des acides/bases

5.1. Potentiel hydrogène (pH)

Les propriétés acide ou basique d'une solution aqueuse dépendent de la concentration en ions oxonium H_3O^+ qui peuvent varier de quelques mol/L à 10^{-14} mol/L. Donc pour simplifier et réduire cette échelle le chimiste *Danois Serensen, en 1909*, introduit une nouvelle grandeur qui est le *pH*.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ (Eq. 4.2) ou } 10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ (Eq. 4.3)}$$

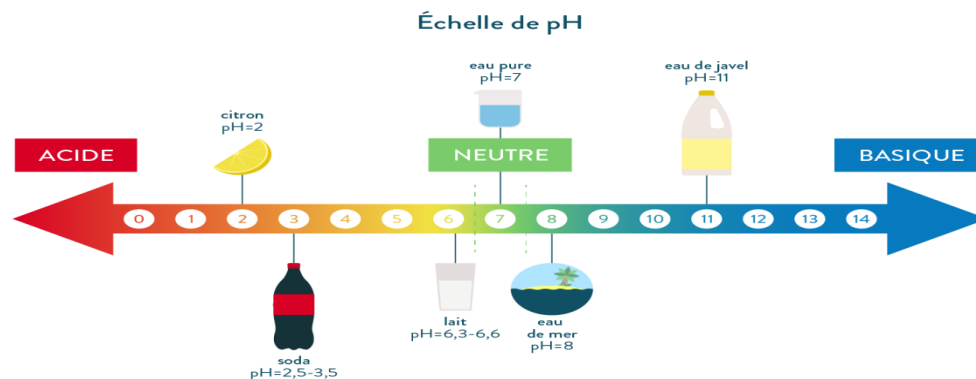


Figure 4.1. Echelle de pH

Source : <https://www.schoolmouv.fr/cours/le-ph-ou-potentiel-hydrogene/fiche-de-cours>

5.2. Mesure du pH

5.2.1. A l'aide d'un indicateur coloré, nature de la solution

On ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré à la solution aqueuse. La couleur prise par la solution permet de situer le pH de cette solution dans une échelle de valeurs.

Exemple : en versant quelques gouttes de bleu de bromothymol dans une solution aqueuse, on sait que son pH est :

- inférieur à 6,0 si la couleur de la solution est jaune
- supérieur à 7,6 si la couleur de la solution est bleue
- compris entre 6,0 et 7,6 si la couleur de la solution est verte

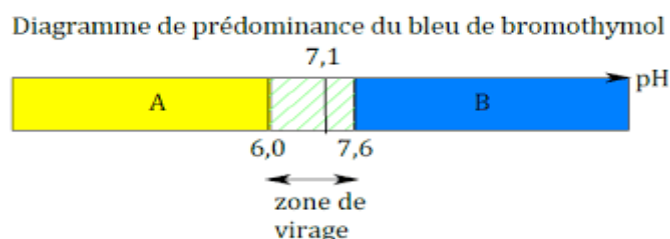


Figure 4.2. Diagramme de prédominance du bleu de bromothymol

Source : https://chimie.saury.fr/IMG/pdf/tp1_dosageabphv2.pdf

Tableau 4.1. Indicateurs colorés dont la couleur varie en fonction du pH du milieu

Indicateur	Première couleur	Teinte sensible	Deuxième couleur	PH de la zone de virage
Bleu de thymol	Rouge	Orangé	Jaune	1,2 à 2,8
Hélianthine	Rouge	Orangé	Jaune	3,2 à 4,4
Rouge de méthyle	Rouge	Orangé	Jaune	4,8 à 6,0
Bleu de bromothymol	Jaune	Vert	Bleu	6,0 à 7,0
Phénolphtaléine	Incolore	Rose très pâle	Rose violacé	8,0 à 10,0

5.2.2. A l'aide d'un papier pH, évaluation du pH

Si l'on souhaite connaître l'ordre de grandeur du pH d'une solution aqueuse, il suffit de mettre en contact une bandelette de papier pH (papier préparé à l'aide d'un mélange de colorants changeant de couleurs pour différents pH) avec un agitateur que l'on a d'abord trempé dans la solution, puis de comparer la teinte obtenue à celle d'une palette de teintes donnant le pH ; cette palette de teintes est fournie par le fabricant.

5.2.3. A l'aide d'un pH-mètre, mesure et précision de la valeur trouvée

➤ *Description du pH-mètre*

Un pH-mètre est constitué d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique gradué en unité de pH. La sonde de mesure est constituée d'une électrode de référence : ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées. La tension U qui apparaît aux bornes de la sonde plongée dans une solution est une fonction affine du $\text{pH} = A - B \cdot \text{pH}$ A et B sont des coefficients positifs qui dépendent de la température et de l'état des électrodes. Il est donc nécessaire d'étalonner le pH-mètre avant toute mesure.

➤ *Etalonnage du pH-mètre*

Il nécessite la connaissance de la température des solutions étudiées et l'utilisation de deux solutions étalons de pH connu pour fixer à l'appareil la valeur des constantes A et B .

➤ *Mesure du pH*

La sonde doit être rincée à l'eau distillée, puis plongée dans la solution étudiée. Après agitation et stabilisation de la mesure, la valeur du pH est relevée.

➤ *Incertitude des mesures de pH*

L'incertitude sur la mesure est alors, en pratique, de 0,1 unité. Ainsi, la valeur du pH est plus souvent donnée avec un chiffre après la virgule.

5.3. Acide fort

Un acide fort étant totalement dissocié en solution, la concentration en ion H_3O^+ dans la solution est alors égale à la concentration C de l'acide.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_a \text{ (Eq. 4.4)}$$

5.4. Base forte

Une base forte réagit totalement en solution, la concentration en ion HO^- dans la solution est alors égale à la concentration C_b de la base.

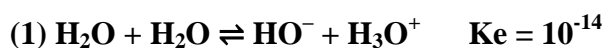
$$\text{pH} = 14 + \log C_b \text{ (Eq. 4.5)}$$

5.5. Acide faible - Base faible

5.5.1. Acide faible

Un acide faible AH étant partiellement dissocié en solution, la concentration en ion H_3O^+ dans la solution n'est pas égale à la concentration C_a de l'acide. Seule une fraction de cette acide réagit avec l'eau pour donner la base conjuguée A^- et des ions H_3O^+ . La quantité restante d'acide demeure sous sa forme AH.

La solution contient ici 2 acides (AH et H_2O) et une seule base (H_2O). Deux réactions sont donc possibles :



En règle générale, $K_a \gg K_e$, donc la réaction (2) sera la réaction prépondérante. Pour déterminer le pH, on déduit la relation suivante :

$$\text{pH} = 0,5 \times (\text{pK}_a - \log C_a) \quad (\text{Eq. 4.6})$$

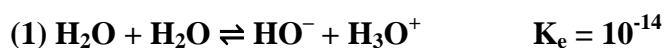
A l'issue du calcul, on doit vérifier a posteriori si l'hypothèse formulée ici était correcte : le pH doit être inférieur à $\text{pK}_a - 1$.

Remarque : Presque tous les acides organiques sont des acides faibles

5.5.2. Base faible

Le traitement de ce cas est similaire à celui effectué pour l'acide faible. Une base faible réagit partiellement en solution, la concentration en ion HO^- dans la solution n'est donc pas égale à la concentration C_b de la base. Seule une fraction de cette base réagit avec l'eau pour donner l'acide conjugué AH et des ions HO^- . La quantité restante d'acide demeure sous sa forme A^- .

La solution contient ici 2 bases (A^- et H_2O) et un seul acide (H_2O). Deux réactions sont donc possibles :



En règle générale, $K_b \gg K_e$, donc la réaction (2) sera la réaction prépondérante.

En supposant que $K = K_b$ est petit ($K_b < 10^{-3}$ soit $K_a > 10^{-11}$ ou $\text{pK}_a < 11$), on en déduit :

$$\text{pH} = 7 + 0,5 \times (\text{pK}_a + \log C_b) \quad (\text{Eq. 4.7})$$

A l'issue du calcul, on doit vérifier a posteriori si l'hypothèse formulée ici était correcte : le pH doit être supérieur à $\text{pK}_a + 1$.

5.5.3. Echelle d'acidité

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement son proton H^+ . Il est donc d'autant plus fort que l'équilibre de dissociation : $AH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$ est déplacé dans le sens direct et donc que la constante d'équilibre K_a est élevée (pK_a faible).

Une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton H^+ . Elle est donc d'autant plus forte que l'équilibre de protonation : $B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + HO^-(aq)$ est déplacé dans le sens direct et donc que K_b est fort, et que K_a est faible (pK_a fort).

5.5.4. Mélange d'acides - mélange de bases

Nous développerons ici le cas d'un mélange de deux acides. Les conclusions obtenues dans la suite de ce paragraphe sont transposables aux mélanges de bases.

Dans le cas où la solution contient deux acides en proportions sensiblement équivalentes, deux cas se présentent :

Si la différence de pK_a entre les deux acides est au moins supérieure à 2 ($\Delta pK_a > 2$), c'est l'acide le plus fort qui imposera le pH à l'ensemble de la solution.

Si la différence de pK_a entre les deux acides est inférieure à 2 ($\Delta pK_a < 2$), le pH est obtenu en sommant les quantités d'ions H_3O^+ apportés par chacun des deux acides :

$$pH = -0,5 \times (K_{a1} \times C_1 + K_{a2} \times C_2) \quad (\text{Eq. 4.8})$$

5.5.5. Mélange d'un acide faible et d'une base faible

Mélange d'un acide et de sa base conjuguée

Dans le cas où la solution contient un acide faible de concentration C_a et sa base conjuguée de concentration C_b , le pH de la solution est directement obtenu à l'aide de la formule exprimant la constante d'acidité.

$$pH = pK_a + \log [C_b]/[C_a] \quad (\text{Eq. 4.10})$$

5.5.6. Solution ampholyte

Un *ampholyte* est un composé qui peut se comporter soit comme un acide, soit comme une base. Les solutions correspondantes sont dites "*amphotères*"

Formule générale pour une solution ampholyte :

$$pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2}) \quad (\text{Eq. 4.11})$$

si $[H_3O^+] = 10^{-pH} \ll [AH_2]$ et $[HO^-] = 10^{-(pK_e - pH)} \ll [A^{2-}]$

6. Dosage acido-basique

Les dosages (ou titrages) acide-base sont une des techniques les plus utilisées de la chimie analytique. La méthode consiste à déterminer la quantité d'acide dans une solution en y ajoutant une quantité équivalente d'une base, ou vice-versa. A un volume V_0 connu d'une solution d'acide de concentration inconnue C_a on ajoute progressivement une solution de base de concentration connue C_{titr} . Le titrage sera terminé lorsqu'un volume V_{titr} de base aura neutralisé complètement la solution à analyser. Au point d'équivalence, le nombre de moles de OH^- ajouté sous la forme du réactif de titrage n_{titr} est égal au nombre de moles de H_3O^+ initialement présents dans la solution à titrer n_a :

$$n_{\text{titr}} = C_{\text{titr}} \cdot V_{\text{titr}} = C_a \cdot V_0 = n_a \quad (\text{Eq. 4.12})$$

A l'inverse, le titrage d'une solution de base de concentration inconnue se fera par ajout progressif d'une solution d'acide de concentration connue. Dans le cas d'un polyacide ou d'une base polyprotique, le titrage compte plusieurs points d'équivalence. Le pH à chacun de ces points est généralement différent de 7.

Lors d'un titrage acide-base, on détecte le point d'équivalence (fin de la réaction de neutralisation) en mesurant le pH à l'aide d'un pH-mètre ou en employant un indicateur coloré qui change de couleur dans une zone de pH donnée.

Le point de virage de l'indicateur est le pH auquel les concentrations des deux formes HIn et In^- sont égales : $[\text{HIn}] = [\text{In}^-] \Rightarrow K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] / C_0 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$

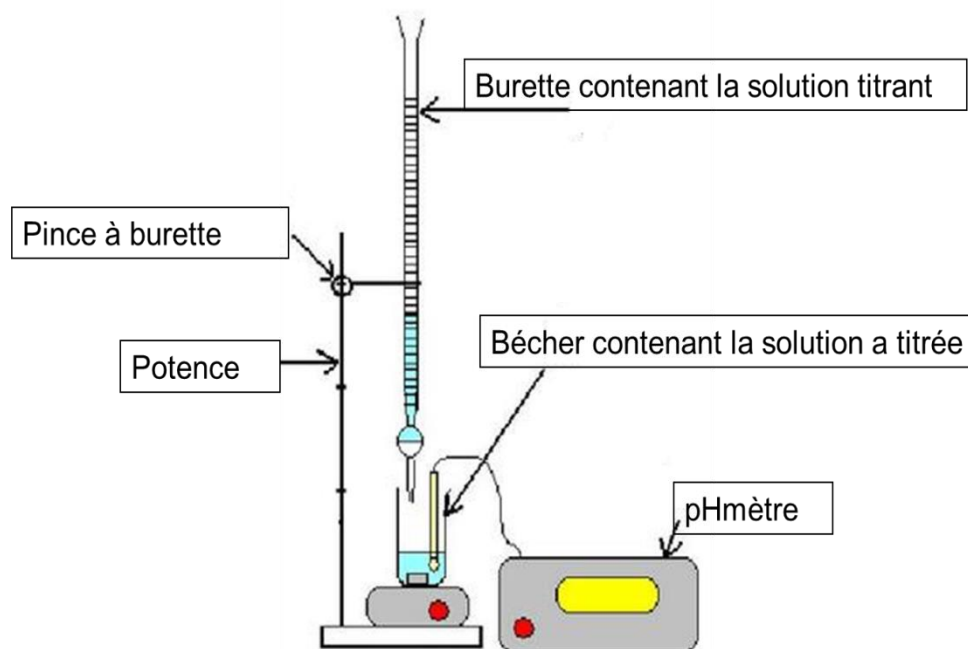


Figure 4.3. Méthode de titrage acido-basique

6.1. Différents dosage d'un acide sur une base

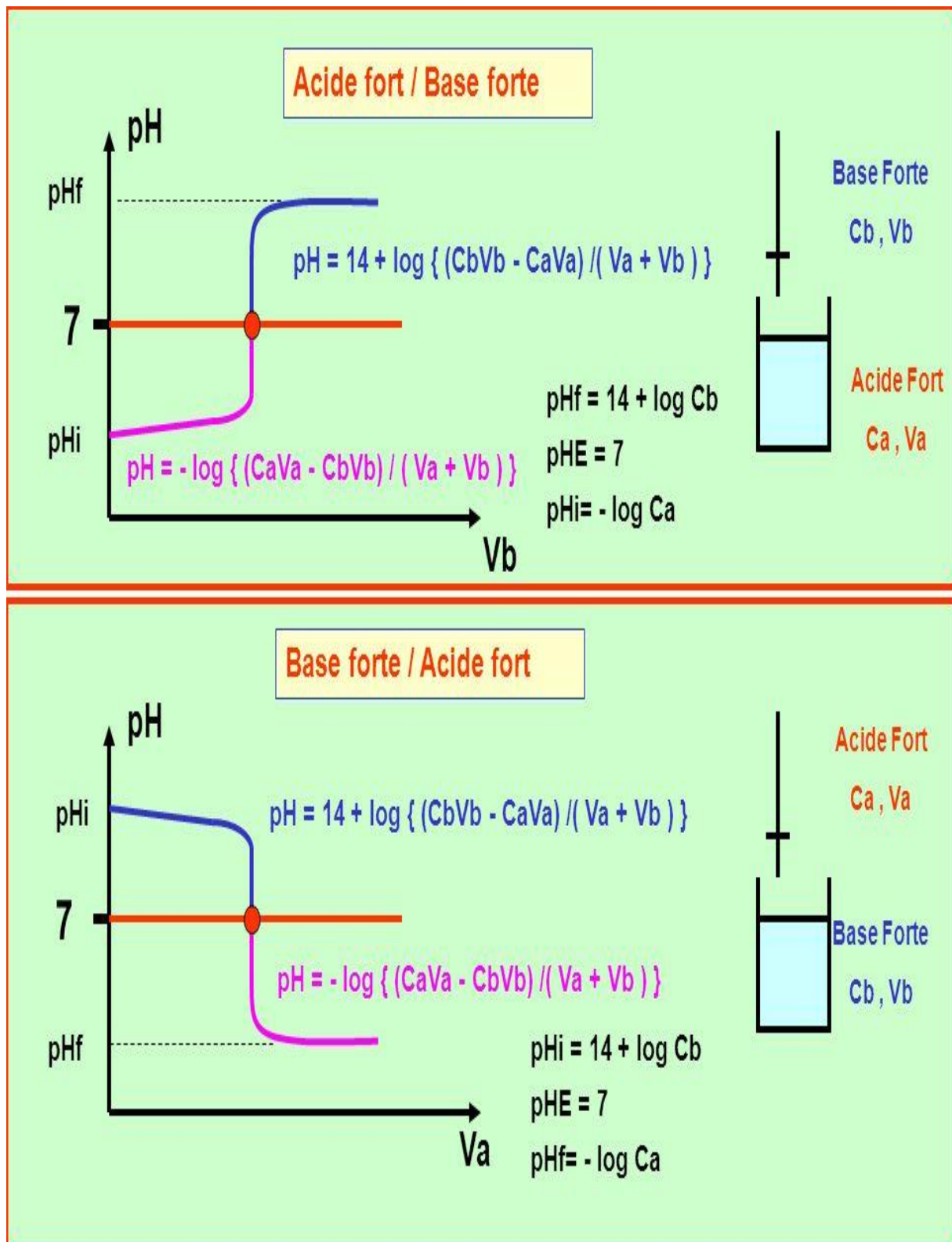


Figure 4.4. Dosage acide fort par une base forte et vice versa

Source : https://exercices-pdf.com/Telecharger_PDF_Cours_Exercices_Gratis_5.php?Cours_Exercices_PDF=17982&PDF=calcul_ph_acide_faible_base_forte

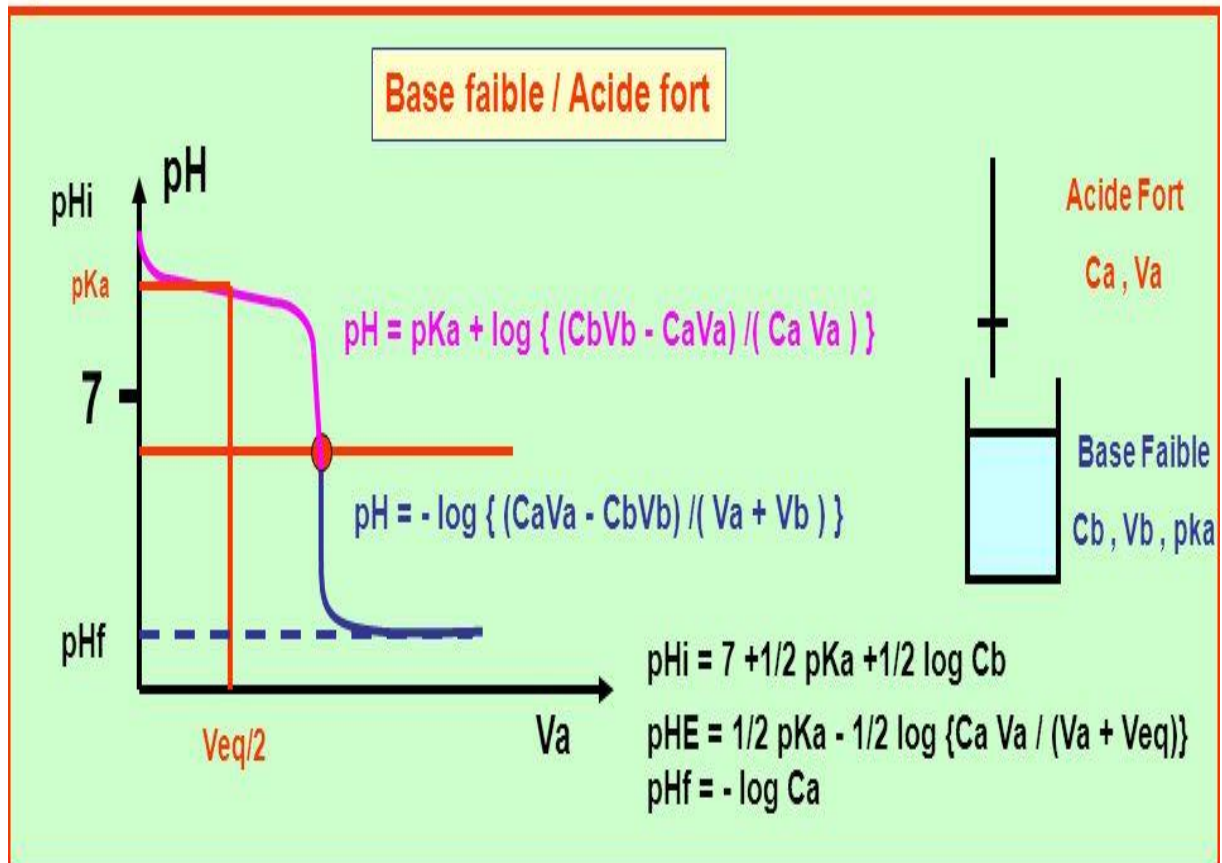
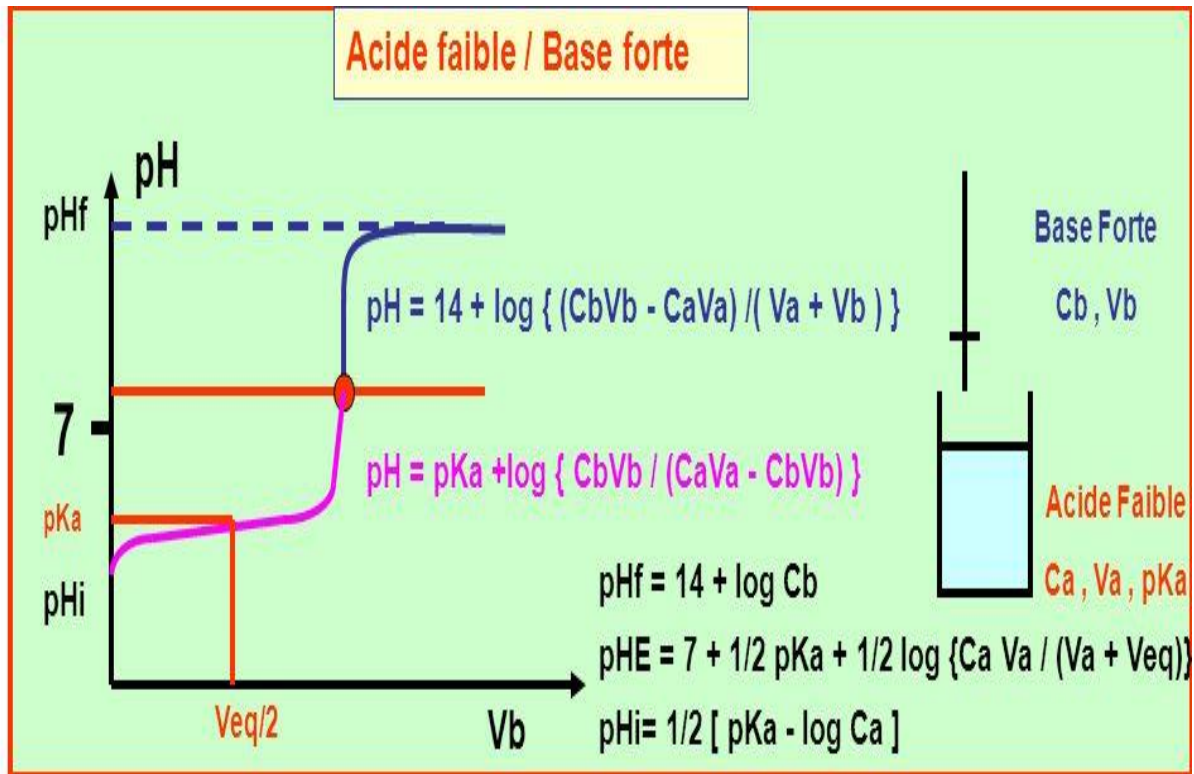


Figure 4.5. Dosage acide faible par une base forte et d'une base faible par un acide fort

Source : https://exercices-pdf.com/Telecharger_PDF_Cours_Exercices_Gratis_5.php?Cours_Exercices_PDF=17982&PDF=calcul_ph_acide_faible_base_forte

7. Solution Tampon

7.1. Définition

Une solution qui contient à la fois un acide faible et sa base conjuguée est capable de résister à un changement de pH en neutralisant la base ou l'acide qu'on y ajoute: une telle solution est appelée un tampon.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :

- par addition modérée d'un acide ou d'une base pouvant être forts
- par dilution modérée (donc par ajout d'eau)

Autour de la demi-équivalence du titrage d'un acide faible par une base forte, le pH de la solution est égal au pK_a du couple acide-base faible, ces solutions sont des exemples de solutions tampons. Elles sont constituées d'un mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée.

Comment vérifier l'efficacité d'une solution tampon ?

On peut quantifier l'effet tampon d'une solution en calculant par exemple la variation du pH de cette solution, notée ΔpH , lors d'un faible ajout d'un acide fort ou d'une base forte. Plus la valeur de ΔpH est faible, plus l'incidence sur le pH de l'ajout d'acide ou de base dans la solution est faible, et donc plus l'effet tampon de la solution est important.

7.2. Préparation des solutions tampons

Lors d'un dosage acide faible - base forte ou acide fort - base faible, on constate que pour $pH = pK_a$, il existe une zone (quelquefois appelée domaine de Henderson) où le pH est relativement constant.

Pour préparer une solution tampon, on réalisera un mélange entre un acide faible et sa base conjuguée. La solution sera tamponnée à un pH égal au pK_a du couple.

Il existe trois méthodes de préparation

- par mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée,
- à partir de l'acide faible sur lequel on fait réagir une base forte pour former la forme basique conjuguée de l'acide faible,
- à partir de la base faible sur laquelle on fait réagir un acide fort pour former la forme acide conjuguée de la base faible.

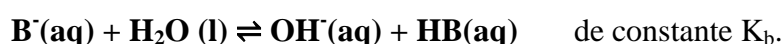
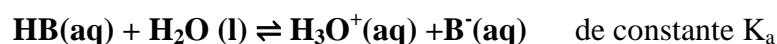
Les concentrations en acide faible et base faible doivent être au moins **supérieures à 1 mmol.L⁻¹** pour que la solution tampon soit efficace.

7.3. Équation de Henderson-Hasselbalch

En chimie, l'équation de *Henderson-Hasselbalch* est une équation donnant le pH d'un système tamponné. Elle est notamment utilisée en physiologie et en médecine pour déterminer le pH sanguin à partir des concentrations en ion bicarbonate et en acide carbonique.

Plus généralement, pour une solution tampon constitué d'un acide faible HB(aq) et de sa base B⁻(aq).

Les deux équilibres considérés s'écrivent



Si les constantes K_a et K_b sont toutes deux faibles ($<10^{-3}$),

Alors

$$[\text{HB(aq)}] \approx [\text{HB(aq)}]^\circ$$

$$[\text{B}^-(\text{aq})] \approx [\text{B}^-(\text{aq})]^\circ$$

La constante d'équilibre de $\text{HB(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{B}^-(\text{aq})$ s'écrit $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{B}^-(\text{aq})] / [\text{HB(aq)}]$, et les approximations ci-dessus permettent de l'écrire

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{B}^-(\text{aq})]^\circ / [\text{HB(aq)}]^\circ$$

Ou

$$\log(K_a) = \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log([\text{B}^-(\text{aq})]^\circ / [\text{HB(aq)}]^\circ)$$

Ou,

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(K_a) + \log([\text{B}^-(\text{aq})]^\circ / [\text{HB(aq)}]^\circ)$$

On obtient ainsi l'équation de Henderson-Hasselblach

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{B}^-(\text{aq})]^\circ / [\text{HB(aq)}]^\circ) \quad (\text{Eq. 4.13})$$

Qui permet d'obtenir le pH de la solution à partir des concentrations stœchiométriques, sans passer par une analyse détaillée de l'équilibre.

Ou simplement

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_b}{n_a} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

8. Exercices et corrections

Exercice 01

Parmi les ions ci-dessous, indiquez :

- Ceux qui sont des acides selon Brønsted.
- Ceux qui sont des bases selon Brønsted.
- Ceux qui, selon les conditions, peuvent être des acides ou des bases selon Brønsted.

**Correction**

Acides selon Brønsted : NH_4^+ ; HSO_4^- ; CH_3NH_3^+ .

Bases selon Brønsted : F^- ; O^{2-} ; H^- .

Amphotères : H_2PO_4^- ; HS^- .

Remarque : du point de vue strict de l'échange du proton, HSO_4^- est amphotère. Mais, en pratique, H_2SO_4 est un acide tellement fort qu'on doit considérer sa base conjuguée HSO_4^- comme suffisamment négligeable pour ne pas être vraiment amphotère.

Exercice 02

Donnez la formule des bases conjuguées des acides ci-dessous, ainsi que le nom du sel de sodium de la base conjuguée correspondante :

- acide acétique
- acide fluorhydrique
- acide phosphoreux
- acide periodique

Correction

a) Formule de l'acide : CH_3COOH . Formule de la base conjuguée : CH_3COO^- . Nom du sel de sodium correspondant : *acétate de sodium*.

b) Formule de l'acide : HF . Formule de la base conjuguée : F^- . Nom du sel de sodium correspondant : *fluorure de sodium*.

c) Formule de l'acide : H_3PO_3 . Formule de la base conjuguée : H_2PO_3^- . Nom du sel de sodium correspondant : *dihydrogénophosphate de sodium*.

d) Formule de l'acide : HIO_4 . Formule de la base conjuguée : IO_4^- . Nom du sel de sodium correspondant : *periodate de sodium*.

Exercice 03

- Quel est le pH d'une solution dans laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ mol/L}$?
- Quel est le pH d'une solution dans laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,012 \text{ mol/L}$?

Correction

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

a) $\text{pH} = -\log(0,01) = 2$

b) $\text{pH} = -\log(0,012) = 1,92$

Exercice 04

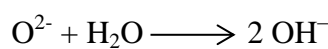
Complétez le tableau suivant : (en gras et en italique = les données de l'exercice).

Solution	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol/L)	pH	$[\text{OH}^-]$ (mol/L)	pOH
-----	<i>$6 \cdot 10^{-4}$</i>	3,22	$1,667 \cdot 10^{-11}$	10,78
-----	$4,786 \cdot 10^{-9}$	8,32	$2,089 \cdot 10^{-6}$	5,68
-----	$1,660 \cdot 10^{-4}$	3,78	<i>$6 \cdot 10^{-11}$</i>	10,22
-----	$3,162 \cdot 10^{-10}$	9,5	$3,162 \cdot 10^{-5}$	4,5
<i>HCl $6 \cdot 10^{-3}$ mol/L</i>	$6 \cdot 10^{-3}$	2,22	$1,660 \cdot 10^{-12}$	11,78
<i>H₂SO₄ $6 \cdot 10^{-3}$ mol/L</i>	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92	$8,318 \cdot 10^{-13}$	12,08
<i>KOH 0,0003 mol/L</i>	$3,311 \cdot 10^{-11}$	10,48	$3 \cdot 10^{-4}$	3,52
<i>Na₂O 0,62 g/L</i>	$5,012 \cdot 10^{-13}$	12,30	$1,995 \cdot 10^{-2}$	1,70

Remarque :

- H₂SO₄ libère 2 H⁺: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L.
- Pour Na₂O, il faut d'abord calculer la concentration en mol/L : $[\text{Na}_2\text{O}] = [\text{Na}_2\text{O}]_{\text{massique}} / M(\text{Na}_2\text{O}) = 0,62/62 = 10^{-2}$ mol/L

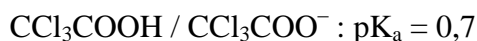
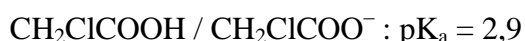
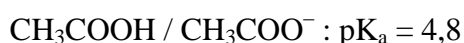
Ensuite, il faut tenir compte que Na₂O produit 2 OH⁻ :



$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Na}_2\text{O}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Exercice 05

Les couples acido-basiques suivants ont pour pK_a :



Classez les acides du plus faible au plus fort.

Correction

Classement des acides du plus faible au plus fort : CH₃COOH < CH₂ClCOOH < CHCl₂COOH < CCl₃COOH

Exercice 06

Le pK_a de l'acide formique est 3,75. Les affirmations suivantes sont-elles justes ou fausses ?

Justifiez les réponses sans calcul.

- a) Une solution d'acide formique a un pH plus faible qu'une solution chlorhydrique de même concentration molaire.
- b) L'acide acétique, de $pK_a = 4,75$, est plus faible que l'acide formique.
- c) Une solution de formiate de sodium est neutre.

Correction

- a) C'est vrai. L'acide chlorhydrique est un acide fort, donc entièrement dissocié. L'acide formique est un acide faible, partiellement dissocié. A concentration identique d'acide, le nombre de H^+ qui est libéré sera plus petit pour l'acide formique que pour HCl, donc le pH sera plus faible.
- b) C'est vrai. Lorsque le pK_a augmente, la force de l'acide diminue.
- c) C'est faux. Le formiate est une base faible ($pK_b = 10,25$), donc le pH sera supérieur à 7.

Exercice 06

Quelle est la concentration en mol/L et en g/L d'une solution d'acide nitrique dont le pH = 2,75 ?

Correction

L'acide nitrique est un acide fort, donc $[H_3O^+] = C_0$.

La concentration en H_3O^+ est calculée grâce au pH :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,75} = 1,778 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

Donc, la concentration en acide nitrique est :

$$C_0 = 1,778 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

Pour calculer la concentration massique, on a besoin de la masse molaire de HNO_3 :

$$M = 1 \times 1,01 + 1 \times 14,01 + 3 \times 16,00 = 63,02 \text{ g/mol.}$$

Finalement, on obtient la concentration massique C_m :

$$C_m = C_0 \cdot M = 1,778 \cdot 10^{-3} \times 63,02 = 0,1120 \text{ g/L.}$$

Exercice 07

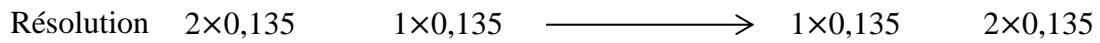
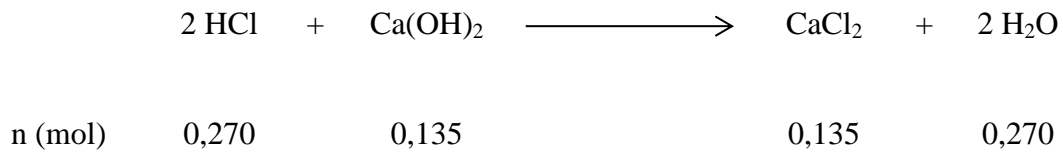
Quel volume d'acide chlorhydrique à pH = 5 doit-on utiliser pour neutraliser 10 g d'hydroxyde de calcium ?

Correction

D'abord, il faut calculer combien de moles sont contenues dans 10 g de $Ca(OH)_2$:

$$n_{Ca(OH)_2} = m/M = 10/74 = \mathbf{0,135 \text{ mol de } Ca(OH)_2}$$

Par la stœchiométrie, on calcule le nombre de moles nécessaires de HCl pour neutraliser les 0,135 mol de Ca(OH)₂.



0,270 mol d'acide chlorhydrique sont donc nécessaires pour neutraliser 10 g de Ca(OH)₂.

Le pH nous donne l'information de la valeur de la concentration de l'acide :

$$\text{pH} = 5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol/L} = [\text{HCl}]$$

Finalement, connaissant la concentration et le nombre de moles de l'acide, on calcule le volume de la solution :

$$C = n V \Rightarrow V = n C = 0,270 \cdot 10^{-5} = 27000 \text{ litres } (= 27 \text{ m}^3)$$

En résumé : 27000 litres de solution de HCl 10⁻⁵ mol/L seront nécessaires pour neutraliser 10 g d'hydroxyde de calcium.

Chapitre 5

Cinétique Chimique

1. Introduction

La cinétique chimique a pour objet *l'étude des vitesses des transformations chimiques* de la matière, impliquées dans les procédés de fabrication de produits chimiques et de matériaux, les procédés de production d'énergie thermique ou mécanique, les techniques de mesure, les interactions entre l'activité de l'homme et son environnement, les phénomènes naturels eux-mêmes, qu'ils concernent les minéraux, les végétaux, les êtres vivants, l'atmosphère, l'espace.

La conception, l'extrapolation et la mise en œuvre optimale d'un procédé chimique ou énergétique, ainsi que la prédiction de l'évolution des phénomènes naturels, nécessitent de disposer d'un modèle mathématique de la transformation chimique.

Dans ce chapitre, nous allons nous attarder à l'étude de la vitesse des réactions chimiques et dès lors, faire intervenir le temps comme nouvelle variable dans nos discussions concernant la description de l'état d'un système et de son évolution. Connaître les paramètres qui influencent la vitesse d'une réaction présente deux avantages :

- D'un point de vue pratique, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable au niveau macroscopique et qu'il est intéressant de pouvoir moduler. En effet, on peut chercher à l'augmenter pour accélérer la production en industrie, cuire des aliments plus rapidement, développer des photos en moins de temps, etc. Mais l'on peut également chercher à la diminuer, pour ralentir par exemple la corrosion d'un métal, ou la détérioration d'un aliment.
- D'un point de vue théorique, l'étude de la vitesse d'une réaction constitue un moyen d'obtenir des informations sur un mécanisme, c'est-à-dire sur tout ce qui se passe au niveau microscopique pendant la réaction et qui n'est pas observable directement.

Dans un premier temps, nous nous pencherons sur l'aspect macroscopique de la cinétique chimique, puis nous aborderons un point de vue plus axé sur le niveau microscopique.

2. Définition

La *cinétique* est l'étude de la *vitesse des réactions* chimiques. Elle consiste à suivre l'évolution d'une réaction (apparition d'un produit, disparition d'un réactif) en fonction du temps.

3. Intérêt de la cinétique chimique

Il est très important notamment pour les industriels qui sont en permanence à la recherche des procédés permettant de gagner du temps sur les vitesses de fabrication afin d'augmenter leur productivité.

Plus globalement, elle s'intéresse à tous les facteurs ayant une influence sur la vitesse des réactions telles que les catalyseurs.

Les réactions chimiques sont souvent en compétition. C'est par exemple souvent le cas entre une réaction de substitution et une réaction d'élimination. La cinétique chimique permet de déterminer les facteurs qui favorisent l'une ou l'autre réaction et permet d'augmenter le rendement du produit recherché.

L'environnement est également concerné avec l'étude de la dégradation des composés chimiques, des déchets présents dans la nature (influence des UV, de la température...)

4. Vitesse de la réaction chimique

La vitesse de réaction est le changement dans la quantité des réactifs ou des produits en fonction du temps.

4.1. Facteurs déterminants de la vitesse d'une réaction

- La *température* : une élévation de température accélère habituellement les réactions.
- La *concentration, ou la pression partielle*, des réactifs : une réaction est généralement d'autant plus rapide qu'elles sont importantes.
- Le *contact entre les réactifs* : si les réactifs ne sont pas miscibles, la vitesse de réaction dépend de leurs possibilités de contact, ainsi, de petites particules réagiront en général plus rapidement qu'une masse importante (ex. : Un morceau de fer ne s'oxyde que lentement, alors que de la poudre de ce même métal peut s'enflammer). De même, un mélange vigoureux de deux réactifs liquides non miscibles accélèrera leur réaction.
- La *nature du solvant* : solubilité et miscibilité.

- La *catalyse* : la présence de certains corps accélère parfois les réactions, sans qu'ils interviennent dans leur bilan. Exemple en chimie organique, l'éthène ne réagit avec le dihydrogène pour former l'éthane, qu'en présence d'un catalyseur.

- La *lumière* : certaines réactions ne se produisent avec une vitesse appréciable qu'en présence de lumière comme.

Il est évident que des facteurs, tel que la surface de contact entre les réactifs, ont un rôle extrêmement difficile à analyser de manière quantitative. Seuls seront donc étudiés, dans le cadre de ce cours, les effets de la concentration des réactifs, de la température, de la catalyse et de la lumière. Mais essayons dans un premier temps de définir précisément ce qu'est la vitesse de réaction.

5. Loi de vitesse de réaction chimique

On appelle *loi de vitesse* la relation entre la vitesse de réaction et les concentrations de toutes les substances présentes dans le milieu réactionnel, ainsi que tous les autres facteurs susceptibles d'avoir une influence sur la vitesse.

Dans une réaction :

- la variation de concentration du réactif, $\Delta[\text{réactif}]$, est négative (le réactif disparaît) ;
- la variation de concentration du produit, $\Delta[\text{produit}]$, est positive (le produit apparaît).

On écrit :

$$\text{vitesse} = \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{produit}]}{\Delta t} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Selon cette convention, la vitesse de réaction est toujours positive, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits. Les unités les plus souvent utilisées sont les *mol/(L.s)*.

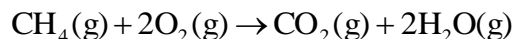
Si nous avons une équation du genre: $\mathbf{aA + bB \rightarrow cC + dD}$ on peut représenter la vitesse de la réaction de 4 façons:

- a) en fonction de la production de C
- b) en fonction de la production de D
- c) en fonction de la diminution de A
- d) en fonction de la diminution de B

On obtient donc:

$$\text{vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Exemple 01: l'expression de la vitesse de la réaction suivante:



Est de

$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

La vitesse de réaction est déterminée à partir d'un graphique de la concentration d'un réactif ou produit versus le temps

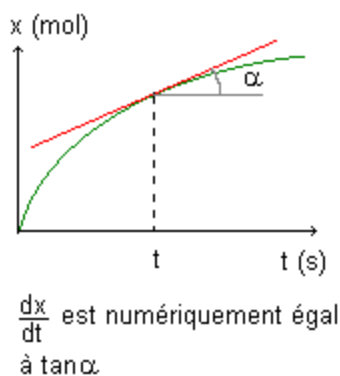


Figure 5.1. Concentration d'un réactif ou produit versus le temps avec une seule $\tan \alpha$

Source : <http://www.web-sciences.com/fichests/fiche21/fiche21.php>

La vitesse de la réaction à un temps particulier est donnée par la pente de la tangente à cet instant.

La vitesse de la réaction diminue avec le temps car les réactifs s'épuisent

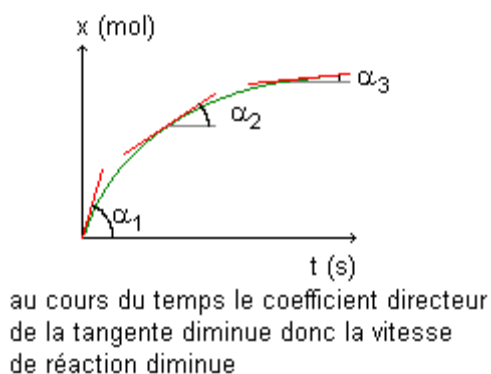


Figure 5.2. Concentration d'un réactif ou produit versus le temps avec plusieurs $\tan \alpha$

Source : <http://www.web-sciences.com/fichests/fiche21/fiche21.php>

Exemple 02 :

Considérons la réaction de la décomposition du peroxyde d'hydrogène:

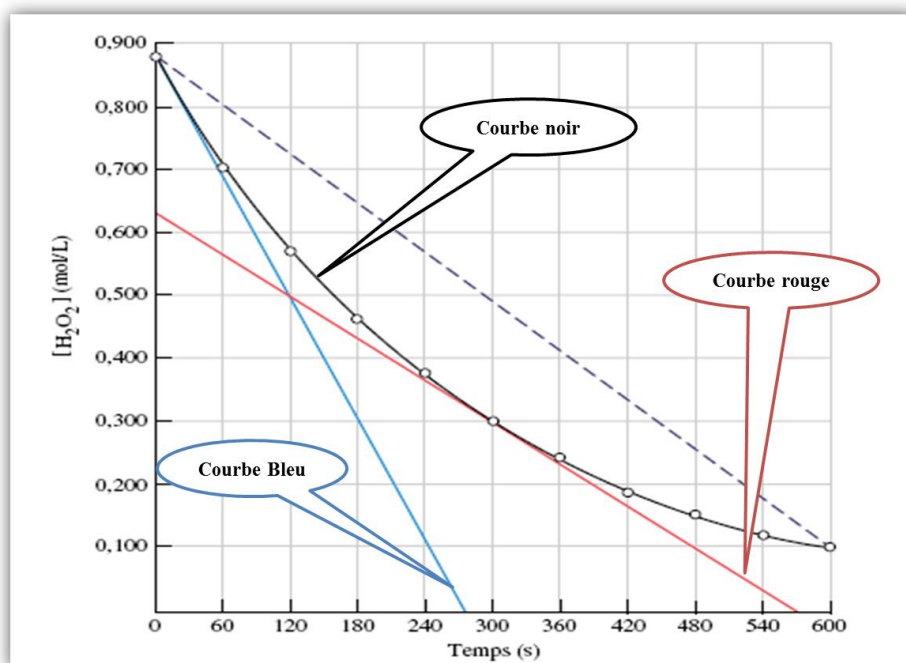


Figure 5.3. Évolution de la concentration du H₂O₂ dans le temps

L'évolution de la concentration du H₂O₂ dans le temps est montrée sur la figure 5.3 :

- La courbe noire représente le taux de disparition du peroxyde lors de la réaction (décroissement de la concentration en fonction du temps).
- Le calcul de la vitesse moyenne durant toute l'expérience (entre 0 et 600 s) est représenté par la droite pointillée. La valeur numérique de la vitesse est donnée par la droite (qui est négative) que l'on change de signe (pour lui donner une valeur positive) pour respecter la convention mentionnée plus haut.
- Pour obtenir la vitesse de réaction à un point précis de la courbe, il faut considérer un intervalle de temps très court.
- Si l'intervalle de temps dans lequel la vitesse de réaction est mesurée devient très court (tend vers zéro), on s'approche alors de la vitesse instantanée.
- La *vitesse instantanée* correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

$$\text{vitesse instantanée} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} \right) = -\frac{d[\text{réactif}]}{dt} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Donc, la vitesse instantanée peut être obtenue par la tangente à la courbe (dérivée) en un point donné. C'est ce qui est représenté par la droite rouge, qui montre la vitesse de réaction spontanée, 300 secondes après le début de la réaction.

Au début de la réaction, la vitesse instantanée est appelée *vitesse de réaction initiale*. Elle est représentée par la droite bleue dans le graphique. Encore, la valeur numérique est la valeur de la pente de la droite (négative) que l'on change de signe.

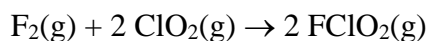
Remarques

- la loi de vitesse relie la vitesse d'une réaction aux concentrations des réactifs et une constante de proportionnalité (la constante de vitesse).
- l'effet de la concentration d'un réactif est mieux déterminé en mesurant la vitesse initiale d'une réaction
- la vitesse de la réaction inverse (produits → réactifs) est négligeable car il n'y a pas encore de produits à faire réagir
- afin de déterminer l'effet de la concentration d'un réactif sur la vitesse de la réaction, les concentrations des autres réactifs doivent être fixes

6. Ordre de la réaction

6.1. Calcul de l'ordre expérimentalement

Expérience pratique N°01



[F ₂] (M)	[ClO ₂] (M)	Vitesse initial (M/s)
0.10	0.010	1.2 x 10 ⁻³
0.10	0.040	4.8 x 10 ⁻³
0.20	0.010	2.4 x 10 ⁻³

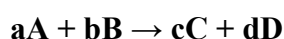
- si on garde [F₂] fixe (donc vitesse = $f([\text{ClO}_2])$), on observe que la vitesse initiale augmente par un facteur de quatre si [ClO₂] augmente par un facteur de quatre.
- si on garde [ClO₂] fixe (donc vitesse = $f([\text{F}_2])$), on observe que la vitesse initiale augmente par un facteur deux si [F₂] augmente par un facteur de deux.
- Vitesse = $f([\text{ClO}_2][\text{F}_2]) \Rightarrow \mathbf{v} = \mathbf{k} [\text{ClO}_2][\text{F}_2]$, avec k est la constante de vitesse pour la réaction

- on peut prendre n'importe lequel de nos points de données empiriques pour trouver la valeur de k
- prenant le premier essai:

$$v = k [\text{ClO}_2] [\text{F}_2] \Rightarrow k = \frac{v}{[\text{ClO}_2] [\text{F}_2]} \Rightarrow k = \frac{1.2 \times 10^{-3} \left(\frac{M}{s}\right)}{(0.10 M) \times (0.01 M)} = 1.2 M^{-1} s^{-1}$$

Cette méthode s'appelle la méthode d'isolation

En générale :

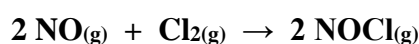


$$v = [A]^m [B]^n \quad \text{Loi de Van t'Hoff} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

- N.B. la plupart du temps: $m \neq a$ et $n \neq b$
- la somme des exposants dans la loi de vitesse (dans cet exemple, $m + n$) est l'ordre global de la réaction
- dans cet exemple, la réaction est d'ordre m en A et d'ordre n en B

Expérience pratique N°02

Le tableau suivant montre les concentrations initiales, ainsi que les vitesses initiales, pour 3 expériences impliquant la réaction :



Expérience	[NO] initiale (mol/L)	[Cl ₂] initiale (mol/L)	Vitesse initiale (mol/L.s)
1	0.0125	0.0255	2.27×10^{-5}
2	0.0125	0.0510	4.55×10^{-5}
3	0.0250	0.0255	9.08×10^{-5}

La méthode des vitesses relatives permet de déterminer l'ordre de réaction par rapport à chacun des réactifs.

Pour ce faire, on compare les vitesses initiales *pour une même réaction* en faisant varier la concentration initiale d'un seul réactif à la fois.

- *Entre l'expérience 1 et la ligne 3*, la [NO] double, alors que [Cl₂] reste constante.

Puisque c'est [NO] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à $\text{NO}_{(g)}$ en faisant le rapport entre les vitesses initiales 3 et 1.

De façon générale (démontré dans le livre), le rapport des vitesses initiales et l'ordre de réaction sont reliés par la relation :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_3}{(\text{vitesse initiale})_1} = 2^m$$

Donc, si on calcule le rapport des vitesses initiales avec les valeurs du tableau, on obtient :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_3}{(\text{vitesse initiale})_1} = \frac{9.08 \times 10^{-5}}{2.27 \times 10^{-5}} = 2^m = 4$$

Donc, puisque $2^m = 4$, m, qui est *l'ordre de réaction par rapport à $\text{NO}_{(g)}$, est égal à 2.*

➤ *Entre l'expérience 1 et la ligne 2*, la [NO] reste constante, alors que [Cl₂] double.

Puisque c'est [Cl₂] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à $\text{Cl}_{2(g)}$ en faisant le rapport entre les vitesses initiales 2 et 1.

Ici, le rapport des vitesses initiales et l'ordre de réaction sont reliés par la relation :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_2}{(\text{vitesse initiale})_1} = 2^n$$

Donc, si on calcule le rapport des vitesses initiales avec les valeurs du tableau, on obtient :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_2}{(\text{vitesse initiale})_1} = \frac{4.55 \times 10^{-5}}{2.27 \times 10^{-5}} = 2^n = 2$$

Puisque $2^n = 2$, n, qui est *l'ordre de réaction par rapport à $\text{Cl}_{2(g)}$, est égal à 1.*

➤ **L'ordre global** de la réaction est donc $(2 + 1) = 3$

En résumé :

- Si on double la concentration d'un réactif, la réaction est :
 - ❖ d'ordre *zéro* si on n'observe aucun effet sur la vitesse;
 - ❖ d'ordre *un* si la vitesse double;
 - ❖ d'ordre *deux* si la vitesse quadruple;
 - ❖ d'ordre *trois* si la vitesse augmente d'un facteur 8.

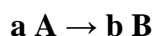
- Lorsqu'on connaît l'ordre de réaction de chacun des réactifs, il devient possible de calculer la constante de vitesse k .
- Il est important de noter *qu'une loi de vitesse ne peut être déterminée à partir de la stœchiométrie de la réaction*. Seules des mesures expérimentales de vitesses permettent de le faire.

6.2. Influence de l'ordre partiel sur l'évolution de la concentration dans le cas d'un réactif unique

Le but de cette rubrique est de déterminer les lois de variation de la concentration pour quelques valeurs courantes de l'ordre partiel 0, 1 et 2.

Dans chaque cas, nous déterminerons aussi le *temps de demi-réaction*. Le temps de demi-réaction est une caractéristique de la réaction. C'est l'équivalent de la période radioactive définie dans les lois de décroissance radioactive : le temps de demi réaction est le temps au bout duquel la moitié de la concentration initiale en réactif a été consommée. On la note $t_{1/2}$.

Pour une réaction du type :



La vitesse est donnée par :

$$v = k [A]^\alpha$$

Or:

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

On arrive à une équation différentielle :

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Pour la résoudre, on "isole" chaque variable de chaque côté de l'équation :

$$\frac{d[A]}{[A]^\alpha} = -a \cdot k \cdot dt \quad (\text{Eq. 5.7})$$

Suivant les valeurs de a , le profil d'évolution de la concentration sera différent.

6.3. Réactions d'ordre zéro ($\alpha = 0$)

Les réactions d'ordre zéro sont celles dont la vitesse est indépendante de la concentration des réactifs.

$$\text{Alors : } d[A] = -a k dt \quad (\text{Eq. 5.8})$$

En intégrant :

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = - \int_0^t a \cdot k \cdot dt$$

Soit :

$$[A] - [A]_0 = - a k t$$

On remarque alors que la variation de la concentration sera proportionnelle au temps :

$$[A] = [A]_0 - a k t \quad (\text{Eq. 5.9})$$

La dernière expression a la forme de l'équation d'une droite ($y = b + mx$) dont la pente est $-a \cdot k$ et l'ordonnée à l'origine $[A]_0$.

Temps de demi-réaction.

On est à $t_{1/2}$ lorsque :

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$$

On a :

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - a \cdot k \cdot t_{1/2}$$

Soit :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot a \cdot k} \quad (\text{Eq. 5.10})$$

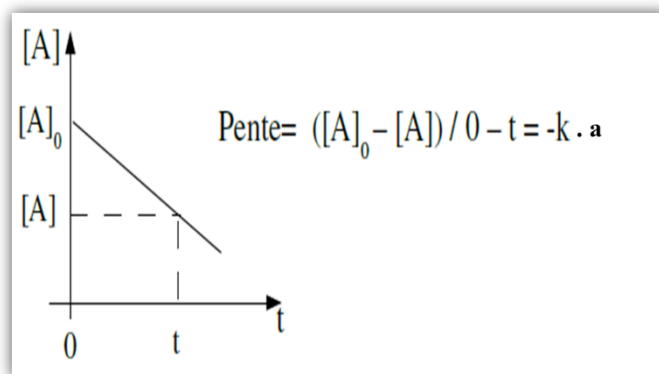


Figure 5.4. Graphe d'une réaction d'ordre zéro

6.4. Si la réaction est d'ordre un ($\alpha = 1$)

Alors :

$$d[A] / [A] = - a k dt \quad (\text{Eq. 5.11})$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t a \cdot k \cdot dt$$

Soit :

$$\ln [A] - \ln [A]_0 = - a k t$$

Ou :

$$\ln ([A] / [A]_0) = - a k t \quad (\text{Eq. 5.12})$$

On remarque alors que la variation de la concentration est une fonction exponentielle décroissante :

$$[A] = [A]_0 \exp (- a k t) \quad (\text{Eq. 5.13})$$

Pour avoir une droite, on trace le logarithme des concentrations en fonction du temps.

Cette expression prend la forme d'une droite ($y = b + mx$) où $-a.k$ est la pente, t est le temps en secondes, et $\ln[A]_0$ est l'ordonnée à l'origine.

Temps de demi-réaction.

On est à $t_{1/2}$ lorsque $[A]_t = [A]_0 / 2$

On a : $[A]_0 / 2 = [A]_0 \exp (- a k t_{1/2})$

Soit : $t_{1/2} = \ln 2 / ak$ (Eq. 5.14)

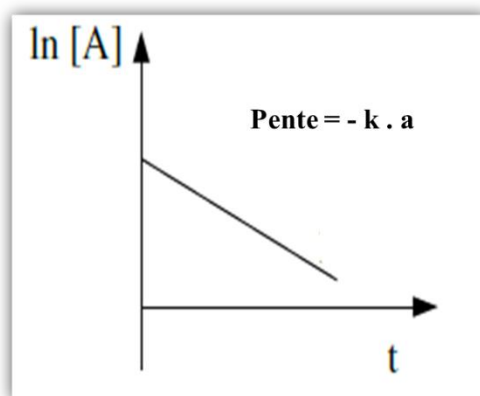


Figure 5.5. Graphe d'une réaction d'ordre un

6.5. Si la réaction est d'ordre deux ($\alpha = 2$)

Alors : $d[A] / [A]^2 = - a k dt$ (Eq. 5.15)

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t a . k . dt$$

Soit : $-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -a . k . t$ (Eq. 5.16)

On remarque alors que la variation de la concentration varie selon l'inverse de la concentration :

$$1 / [A] = 1 / [A]_0 + a k t$$

Cette fonction du temps est une droite, si on représente $1 / [A]$ en $f(t)$

On obtient alors une équation qui a la forme d'une droite ($y = b + mx$). Donc, La pente est égale à $a.k$, et l'ordonnée à l'origine est $1/[A]_0$.

Temps de demi-réaction.

On est à $t_{1/2}$ lorsque $[A]_t = [A]_0 / 2$

On a : $2 / [A]_0 = 1 / [A]_0 + a k t_{1/2}$

Soit : $t_{1/2} = 1 / (a k [A]_0)$ (Eq. 5.17)

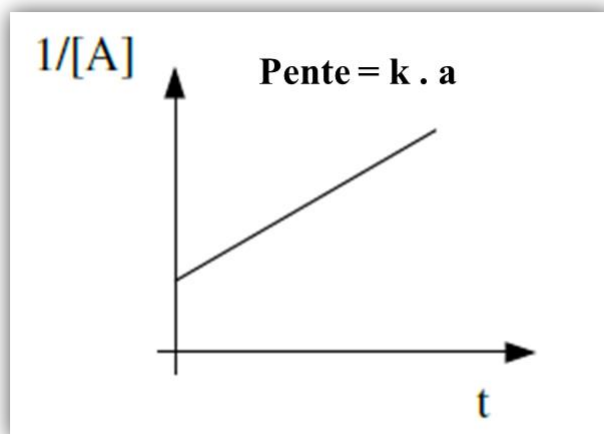


Figure 5.6. Graphe d'une réaction d'ordre deux

 Tableau 5.1. Récapitulatif des réactions d'ordre zéro, un et deux avec $a=1$

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	k	Unité de k	Demi-vie
0	$v = k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A] = f(t)$	- pente	mol/L.s	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\ln [A] = f(t)$	- pente	s^{-1}	$\frac{0.693}{k}$
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$1/[A] = f(t)$	pente	L/mol.s	$\frac{1}{k[A]_0}$

6.6. Comment trouver l'ordre d'une réaction?

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer l'ordre et la loi de vitesse de la réaction :

- On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre zéro.**
- Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1.**
- Si ce n'est pas une droite, on trace le graphique de $1/[A]$ en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 2.**
- Si aucun des graphiques précédents ne donne une droite, **VOUS ÊTES DANS LE CHAMP!!!**

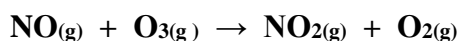
7. Influence de la température sur les vitesses de réaction

Les vitesses de réaction augmentent, et donc les constantes de vitesse augmentent, lorsque la température augmente. Il y a très peu d'exceptions à cette règle. Une exception est une réaction catalysée par un enzyme (à haute température, l'enzyme se dénature et ne fonctionne plus).

7.1. Théorie des collisions

Cette théorie repose sur une hypothèse : *les molécules doivent entrer en collision pour réagir*. La *fréquence de collisions*, Z , est le nombre de collisions par seconde intervenant entre deux espèces moléculaires. La fréquence dépend directement de la concentration des espèces présentes.

Exemple : Si on considère la réaction du monoxyde d'azote et de l'ozone :



- Si $[\text{O}_3]$ double, la fréquence de collisions entre O_3 et NO double aussi.
- Donc, la fréquence des collisions a $[\text{NO}][\text{O}_3]$.
- On peut aussi l'exprimer par $Z = Z_0[\text{NO}][\text{O}_3]$ (Eq. 5.18), où Z est la fréquence de collisions (par seconde), et Z_0 une constante de proportionnalité qui dépend de la taille des molécules des réactifs impliqués.
- Si la température augmente, les molécules se déplacent plus rapidement. Ceci augmente la fréquence des collisions entre les molécules.

7.2. Énergie d'activation

Un chimiste suédois, *Svante Arrhenius*, étend le modèle des collisions pour inclure la possibilité que les collisions n'entraînent pas toutes la formation de produits.

Les molécules doivent posséder, au moment de la collision, une énergie suffisante pour provoquer un réarrangement des liaisons chimiques.

Introduction de *l'énergie d'activation* (E_a), qui est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision.

Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir.

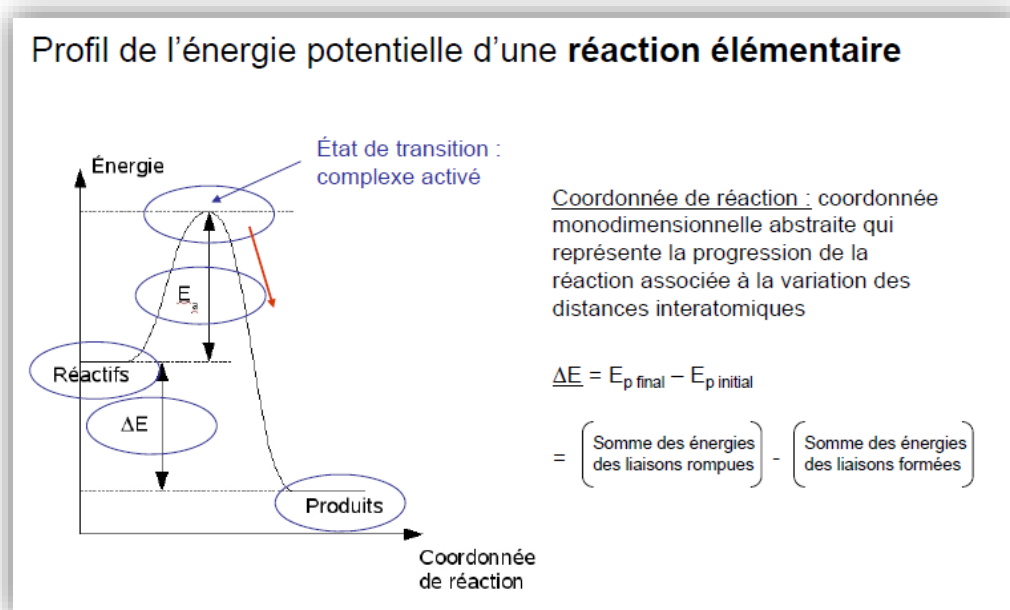


Figure 5.7. Profil de l'énergie potentielle d'une réaction élémentaire

Source : <https://dokumen.tips/documents/cours-dr-benamira-messaoud-chimie-master-2-chimie-des-materiaux.html>

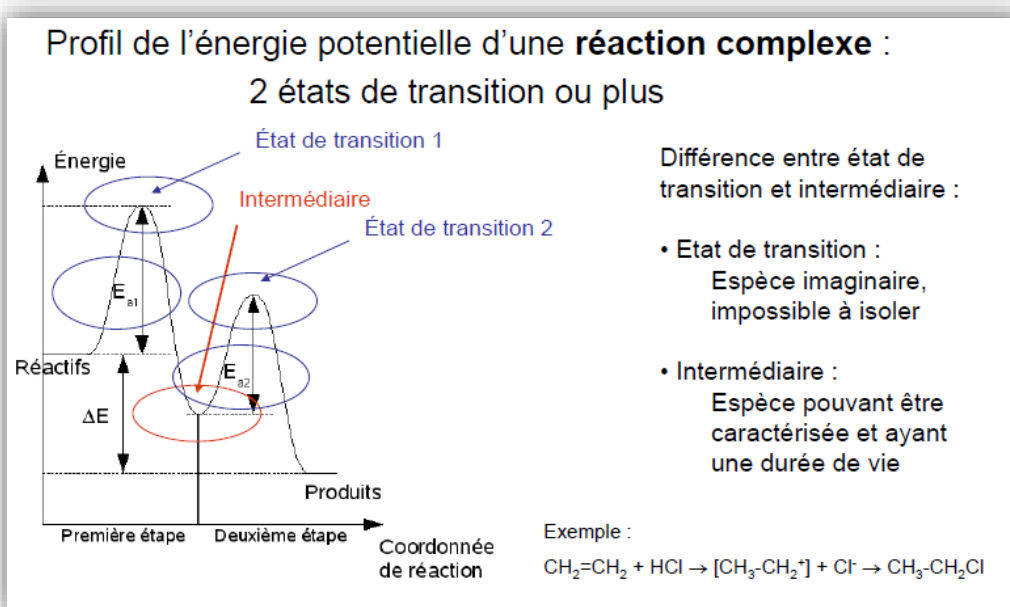


Figure 5.8. Profil de l'énergie potentielle d'une réaction complexe

Source : <https://dokumen.tips/documents/cours-dr-benamira-messaoud-chimie-master-2-chimie-des-materiaux.html>

7.3. Equation d'Arrhenius

L'équation d'Arrhenius exprime la constante de vitesse comme

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Eq. 5.19})$$

Où E_a est l'énergie d'activation, $R=8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, T est la température en *kelvins*, et A est le facteur de fréquence (la *fréquence des collisions*). La valeur de A ne change pas beaucoup lorsqu'on varie la température.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \ln k = \left(\frac{-E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (\text{Eq. 5.20})$$

Un graphique de $\ln k$ versus $1/T$ a une pente de $-E_a/R$.

On peut déterminer la valeur de l'énergie d'activation à partir de deux constantes de vitesse, k_1 et k_2 , aux températures T_1 et T_2 .

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

On soustrait la première équation de la deuxième :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (\text{Eq. 5.21})$$

8. Catalyse

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de la réaction sans être consommé au cours de cette dernière. Il participe directement à la réaction ; il contribue à briser et à former des liens chimiques pendant que les réactifs se transforment en produits.

Il agit en permettant un mécanisme dans lequel l'énergie d'activation est plus basse que dans la réaction non catalysée.

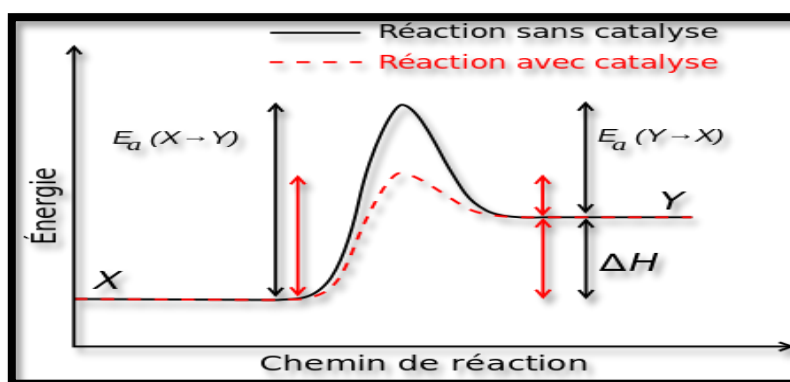


Figure 5.9. Graphe d'une réaction avec et sans catalyse

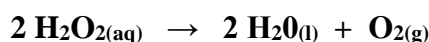
Source : <http://www.vulgarisation-scientifique.com/wiki/Dictionnaire/Catalyseur>

Ainsi, plus de molécules possèdent assez d'énergie pour réagir. Le catalyseur ne subit aucun changement permanent durant la réaction.

8.1. Catalyse homogène

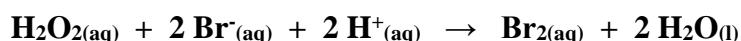
Dans la *catalyse homogène*, le catalyseur se trouve dans la même phase que les réactifs.

Exemple : la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par l'ion bromure :

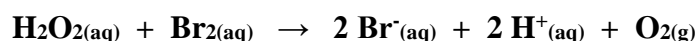


Cette catalyse se fait en 2 étapes :

- Les ions bromure réagissent avec le peroxyde pour former du brome moléculaire et de l'eau :



- Ensuite, le brome formé réagit avec une autre molécule de peroxyde pour former de l'oxygène :



La somme des deux étapes donne une réaction globale qui ne contient pas d'ions bromure.

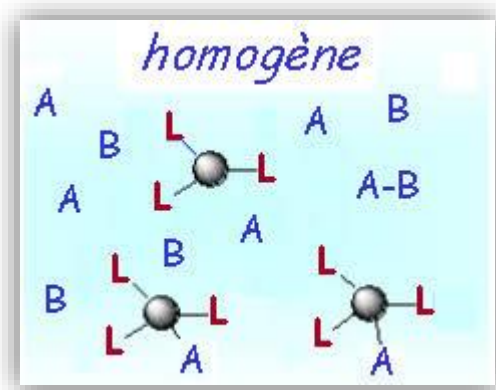


Figure 5.10. Catalyse homogène

Source : <https://cours.espci.fr/site.php?id=196&fileid=694>

8.2. Catalyse hétérogène

Dans la *catalyse hétérogène*, le catalyseur et les réactifs occupent des phases différentes. Des exemples de catalyseurs utilisés dans des catalyses hétérogènes sont des métaux comme le platine, le palladium ou le nickel.

Exemple : hydrogénation catalytique de molécules organiques sur support métallique. (Animation disponible sur le site Web).

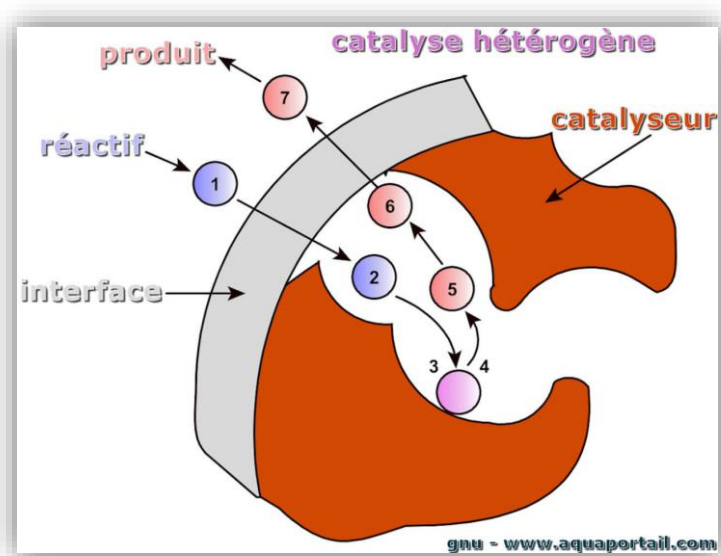


Figure 5.11. Catalyse hétérogène

Source : <https://www.aquaportail.com/definition-13857-catalyse-heterogene.html>

8.3. Catalyse enzymatique

Les **enzymes** sont des protéines qui catalysent des réactions biochimiques spécifiques. Elles accélèrent les réactions en augmentant le facteur stérique et non pas en diminuant l'énergie d'activation. Les enzymes positionnent les réactifs dans une géométrie appropriée pour que les produits se forment. Secret de la Caramilk ? À vous de le découvrir...

Exemple :

Voici les différentes étapes de l'action catalytique d'une enzyme, la saccharase.

1. Le cycle débute lorsque le site actif d'une enzyme est libre.
2. Le substrat (i.e. saccharose) se lie au site actif pour former un complexe enzyme-substrat.
3. Le substrat se transforme en produit à l'intérieur du site actif. Réaction anabolique ou catabolique.
4. L'enzyme libère les produits et le cycle peut recommencer.

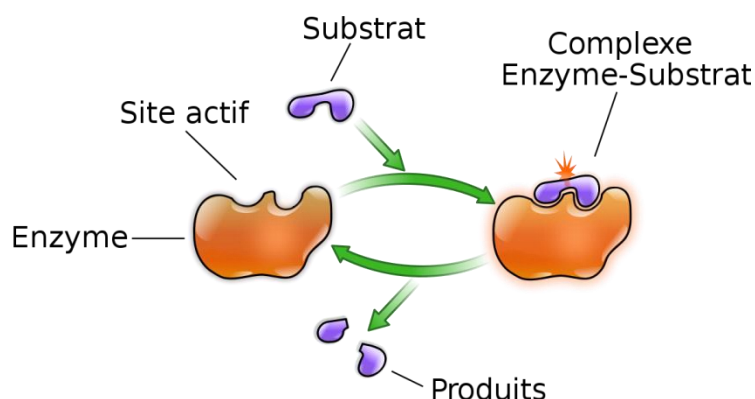


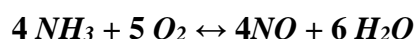
Figure 5.12. Cycle catalytique des enzymes

Source : <http://pta.nbed.nb.ca/bio/Bio%2053421/Module%202/notes2.2.html>

9. Exercices et corrections

Exercice 01 : Oxydation de l'ammoniac

L'ammoniac peut s'oxyder ; l'équation stoechiométrique de la réaction peut s'écrire :



Si à un moment donné, l'ammoniac disparaît à la vitesse de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$,

- à quelle vitesse le dioxygène disparaît-il ?
- à quelle vitesse l'eau se forme-t-elle ?
- quelle est, à ce moment-là, la vitesse de réaction ?

Correction

$$v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -4v \text{ avec } 4v = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \Rightarrow v = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -5v \Rightarrow \text{la vitesse de disparition du dioxygène est de } 0,25 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 6v \Rightarrow \text{la vitesse de formation de l'eau est de } 0,30 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

La vitesse de la réaction est à ce moment-là : $v = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Exercice 02 : Ordre partiels de réaction

Le tableau 1 ci-dessous donne la vitesse initiale mesurée, à 273°C , pour la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit : $2 \text{NO} + \text{Br}_2 \leftrightarrow 2 \text{NOBr}$, dans cinq expériences où on fait varier la concentration initiale des réactifs. Quels sont les ordres partiels (initiaux) par rapport à NO et Br_2 ?

Quelle est la valeur de la constante de vitesse ?

Tableau 1

N° de l'expérience	1	2	3	4	5
$[NO]_{t=0}$ mol.L ⁻¹	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30
$[Br_2]_{t=0}$ mol.L ⁻¹	0,10	0,20	0,30	0,10	0,10
Vitesse initiale (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	12	24	36	48	108

Correction

La loi de vitesse est donnée par :

$$v = k [NO]^a [Br_2]^b$$

On remarque que si on multiplie par 2 la quantité de Br_2 , la vitesse initiale est également multipliée par 2. De même, si on multiplie par 3 la quantité de Br_2 , la vitesse initiale est également multipliée par 3. On en déduit que l'ordre partiel de la réaction par rapport à Br_2 est égale à 1 : $b = 1$.

$$\frac{(vitesse\ initiale)_2}{(vitesse\ initiale)_1} = \frac{24}{12} = 2^n = 2 \Rightarrow n = 1$$

On remarque que si on multiplie par 2 la quantité de NO , la vitesse initiale est multipliée par 4. De même, si on multiplie par 3 la quantité de NO , la vitesse initiale est multipliée par 9. On en déduit que l'ordre partiel de la réaction par rapport à NO est égale à 2 : $a = 2$.

$$\frac{(vitesse\ initiale)_4}{(vitesse\ initiale)_1} = \frac{48}{12} = 2^n = 4 \Rightarrow n = 2$$

$$\frac{(vitesse\ initiale)_5}{(vitesse\ initiale)_1} = \frac{108}{12} = 3^n = 9 \Rightarrow n = 2$$

On peut calculer k à partir des conditions de l'une des 5 expériences :

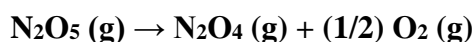
Expérience 1 :
$$k = \frac{v}{[NO]^2 [Br_2]} = \frac{12}{(0.1)^2(0.1)} = 12000 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Expérience 5 :
$$k = \frac{v}{[NO]^2 [Br_2]} = \frac{108}{(0.3)^2(0.1)} = 12000 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

On doit trouver le même résultat quelle que soit l'expérience choisie. Attention à l'unité de k .

Exercice 03 :

On admet que la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 d'équation :



Admet un ordre. Déterminer cet ordre.

On a obtenu à 298 K, les résultats suivants :

$[N_2O_5]$ (10^{-4} mol.L $^{-1}$)	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0
v (10^{-8} mol.L $^{-1}$.s $^{-1}$)	0,680	1,36	2,04	2,72	3,40

Correction

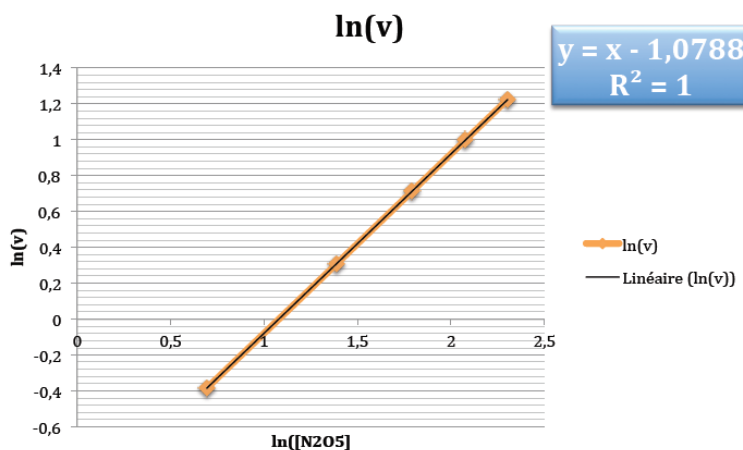
Utilisons la méthode différentielle, en représentant $\ln(v)$ en fonction de $\ln[N_2O_5]$: Si la réaction admet un ordre que nous notons m par rapport à $[N_2O_5]$, alors :

$$v = k \times [N_2O_5]^m$$

$$\ln(v) = \ln(k \times [N_2O_5]^m) = \ln(k) + \ln[N_2O_5]^m \Rightarrow \ln(v) = \ln(k) + m \times \ln[N_2O_5]$$

Nous avons bien une droite donc l'équation nous montre que m est dans ce cas le coefficient directeur de la droite. Effectuons une régression linéaire :

$[N_2O_5]$	v	$\ln([N_2O_5])$	$\ln(v)$
2	0,68	0,693147181	- 0,385662481
4	1,36	1,386294361	0,3074847
6	2,04	1,791759469	0,712949808
8	2,72	2,079441542	1,00063188
10	3,4	2,302585093	1,223775432



Conclusion : nous obtenons bien une droite. Le coefficient R^2 tend vers 1 et vaut même 1 ici. Nous voyons que le coefficient directeur vaut 1. Donc l'ordre de la réaction est bien 1.

Exercice 04

La constante de vitesse de la réaction



Double quand on passe de 22,50°C à 27,47°C.

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Correction

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$
$$\ln 2 = -\frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{273.15 + 27.47} - \frac{1}{273.15 + 22.50} \right)$$

$$E_a = 103\,056 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 103,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 05

Lors de la décomposition par la chaleur, à volume constant, du pentaoxyde de diazote, en phase gazeuse et suivant la réaction :



On constate que le temps t_1 au bout duquel la moitié de N_2O_5 initial a disparu est indépendant de la pression initiale.

- 1) En déduire l'ordre de la réaction
- 2) A 55°C, on constate que ce temps t_1 est de 460 secondes. Calculer la constante de vitesse k de décomposition de N_2O_5 .

Correction

1) Le temps t_1 au bout duquel la moitié de N_2O_5 initial a disparu est indépendant de la pression initiale » : C'est donc une réaction d'ordre 1.

2) $t_{1/2} = \text{Ln}2 / k$

d'où : $k = \text{Ln}2 / 460 = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Références



- 1) R. Ouahes, B. Devallez, Chimie Générale 8e éd., 2015.
- 2) E. Bardez, Chimie Générale, Cours et exercices corrigés, Dunod, paris, 2009
- 3) R. Chang, Chimie générale, 3e édition, 2009.
- 4) Donald Allan McQuarrie, Chimie générale, 3e éd., 2012.
- 5) J. Mesplede et J.L. Queyrel Ed. Bréal. Précis de chimie (cours, exercices résolus), 1996.
- 6) Paul Arnaud Ed. Dunod. Cours de chimie physique, 1988.
- 7) Paul Arnaud Ed. Dunod. Cours et Exercices Corrigés, 2004.
- 8) R Ouahes, B. Devallez. Chimie Générale, 2016.
- 9) Rouibah-Messaoudene Karima. Cours de Thermodynamique. Département du Génie des Procédés. Faculté des Sciences et de la Technologie. Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel. 2018.
- 10) Ahmed Aamouche. Deuxième principe de la thermodynamique. ENSA Marrakech. Université Cadi Ayyad. Mai 2017.
- 11) P. Arnaud, Cours de chimie physique, Dunod, 2001.
- 12) P. Pirson, Bribosia A., Martin C., Tadino, Chimie 6 ème sciences générales , De Boeck, 2002.
- 13) McQuarrie, Rock, chimie générale, De Boeck, 1992.
- 14) Module: La dissociation des électrolytes forts en solution, groupe de transition ULg, 1999.
- 15) J-F Dereux, Exercices du cours de chimie générale, 2000, 1 er bac ULg.
- 16) V. Lonny et K. Mawet. Solubilité et KPS 1, 2, 3 sciences. Remédiation chimie 2015-2016.
- 17) Yacine SELLAM. Généralités sur l'oxydoréduction. Département de Pharmacie, Faculté de Médecine d'Alger –. 2016
- 18) GUERNET (Michel & Elisabeth), “ Equilibres en solution aqueuse”, Editions Masson, 1996.
- 19) JEFFERY (G. H.), BASSETT (J.), MENDHAM (J.) & DENNEY VOGEL (R. C.), “ VOGEL's Textbook of quantitative chemical analysis : 6th edition ”, 2006.
- 20) KIEL (Melania), “ L'oxydoréduction ” Editions De Boeck, 2010.
- 21) LE MARÉCHAL (J.F.), “ La chimie Expérimentale ”, Editions Dunod, 2000.
- 22) Mohammed HADJ YUCEF. Polycopié de cours de chimie en solution. Département de Chimie Organique Industrielle. Faculté de Chimie. Université des sciences et de technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf. 2016.
- 23) DéfiBAC, Physique-Chimie, Tle S, Ed. Bordas (2012)
- 24) ABC du BAC, Physique-Chimie spécifique et spécialité, Ed. Nathan (2013)
- 25) Physique-chimie, Tle S, Ed. Nathan (2012)
- 26) Objectif PCEM, Physique et Chimie générale, Ed. Hachette supérieur (2006)
- 27) Sciences Physiques et Chimiques, 2éd professionnelle, Ed. Foucher (2012).
- 28) Benamira Messaoud. Cours Cinétique Chimique. Département de chimie, Faculté des sciences exactes et informatique, Université de Jijel.
- 29) <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/coursenligne.html>